

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra telekomunikační techniky

Studium optických a elektrických vlastností PANI vrstev
Measuring of Optical and Electrical Properties of Polyaniline
Samples

2019

Radim Vích

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra telekomunikační techniky

Zadání bakalářské práce

Student:

Radim Vích

Studijní program:

B2647 Informační a komunikační technologie

Studijní obor:

2601R013 Telekomunikační technika

Téma:

Studium optických a elektrických vlastností PANI vrstev
Measuring of Optical and Electrical Properties of Polyaniline Samples

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem práce je měření vlastností polyanilinových vzorků v podobě spektrální charakteristiky, polarizačních vlastností, vodivosti, propustnosti. Práce je převážně praktického charakteru v podobě velkého množství měření, které je poté spojeno s adekvátním grafickým zpracováním naměřených dat. Výsledky mohou přinést nové poznatky o chování vodivých polymerů.

1. Zpracujte teoretickou rešerši spojenou s problematikou vodivých polyanilinů.
2. Analyzujte optické a elektrické vlastnosti z dlouhodobého měření PANI vrstev.
3. Zpracujte naměřené výsledky z měření PANI vrstev.

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1]PALÍČKA, Daniel. Měření optických vlastností polyanilových vzorků. Ostrava, 2018. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Látal, Jan.
- [2]DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. Vyd. Vysoká škola chemiko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [3]ČAMBORA, Štefan. Měření parametrů odrazivosti luminoforů. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Svatuška, Josef.
- [4]ČAMBORA, Štefan. Studium vlastností PANI vrstev. Ostrava, 2016. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Vašínek, Vladimír.
- [5]KULHÁNKOVÁ, Lenka, Jonáš TOKARSKÝ, Vlastimil MATĚJKA, Pavlína PEIKERTOVÁ, Silvie VALLOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Vítězslav STÝSKALA a Pavla ČAPKOVÁ. Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films. Thin Solid Films. 2014, 562, s. 319-325. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.05.006. ISSN 0040-6090.
- [6]TOKARSKY, Jonas, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Lucie NEUWIERTHOVÁ, Lenka KULHÁNKOVÁ, Vlastimil MATĚJKA, Vítězslav STÝSKALA a Pavla ČAPKOVÁ. Texture and electrical conductivity of pellets pressed from PANI and PANI/montmorillonite intercalate. Acta Geodynamica et Geomaterialia. s. 371-377. DOI: 10.13168/AGG.2013.0036. ISSN 1214-9705.
- [7]PLAČEK, Tomáš. Vyhodnocení elektrických vodivostí pelet PANI a PANI/FYLOSILIKÁT. Ostrava,

2015. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Heger, Milan.

[8]VILÍMOVÁ, Petra. Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil. Ostrava, 2014. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Tokarský, Jonáš.

[9]TOKARSKÝ, Jonáš, Lenka KULHÁNKOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Pavlína PEIKERTOVÁ, Josef SVATUŠKA, Vítězslav STÝSKALA, Vlastimil MATĚJKA, Vladimír VAŠINEK a Pavla ČAPKOVÁ. Monitoring conductivity and optical homogeneity during the growth of polyaniline thin films. Thin Solid Films. 2013, 537, s. 58-64. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.048. ISSN 0040-6090.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Látal, Ph.D.**

Datum zadání: 01.09.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019



prof. Ing. Miroslav Vozňák, Ph.D.
vedoucí katedry






prof. Ing. Pavel Brandštetter, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě dne: *30. dubna 2019*


.....
podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu, panu Ing. Janu Látalovi, Ph.D. za poskytnutí odborné pomoci, konzultací a skvělého vedení při vytváření této bakalářské práce. Další díky náleží Martinu Tomáškoví za spolupráci při měření a Ing. Danielu Paličkovi za cenné rady, které pomohly do začátku. Také bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům, kteří mě podporovali během vytváření práce.

Bakalářská práce byla vypracována v rámci projektu: „BroadbandLIGHT – ověřování možností využití technologií instalovaných na SMART polygonu veřejného osvětlení & Nové vláknově optické technologie pro komunikace a senzory“, reg. č.: SP2019/143 a SP2019/80 Specifického výzkumu financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem optických a elektrických vlastností vodivého polymeru nazývaného polyanilin.

Oddělení Centra nanotechnologií ve spolupráci s katedrou chemie VŠB–TUO vyrobilo sadu laboratorních vzorků, představující speciální laboratorní sklíčka s nanosenou vrstvou polyanilinu. Pro vzorky se vytvořily tři skupiny, z důvodu měření při různých teplotách, a to pro pokojovou teplotu, zahřívání a chlazení. Výzkum jednotlivých vlastností probíhal pravidelně od jejich data vytvoření a obsahoval měření elektrického odporu, propustnosti a odrazivosti světla. Samotná práce se vzorky se prováděla na zhotovených měřicích pracovištích. Výstupem je vyhodnocení naměřených hodnot z pohledu stárnutí v čase.

Klíčová slova

Polyanilin; PANI; luminofor; luminescence; polymery; vodivé polymery; odpor; vodivost; propustnost; odražený výkon; Peltierovův článek; vzorek.

Abstract

The bachelor thesis deals with the study of the optical and electrical properties of a conductive polymer called polyaniline.

The Department of Nanotechnology Center with the Department of Chemistry VŠB–TUO prepared a set of laboratory samples. It was represented by polyaniline layer coated on laboratory slides. Three groups were created for the samples to measure at different temperatures for room temperature, heating and cooling. The research of the properties started regularly from their creation date and included measurements of electrical resistance, light transmittance, and reflectivity. The work itself with the samples took place in the manufactured measuring workplaces. The output is the evaluation of measured values from the point of view of aging over time.

Key words

Polyaniline; PANI; luminophore; luminescence; polymers; conductive polymers; resistance; conductivity; transmittance; reflected power; Peltier's article; sample.

Seznam použitých symbolů

Symbol	Jednotky	Význam symbolu
U	V	Napětí
I	A	Proud
G	S	Elektrická vodivost
R	Ω	Elektrický odpor
λ	m	Vlnová délka
A	-	Absorpce
M	g/mol	Molární hmotnost
T	%	Transmittance

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Význam
CRI	Color rendering index
CRT	Cathode ray tube
LED	Light-Emitting Diode
LASER	Light Amplification on by Simulated Emission of Radiation
MMT	Montmorillonite
OLED	Organic Light-Emitting Diode
PANI	Polyaniline
pH	Power of hydrogen

Obsah

Úvod.....	16
1 Luninofory.....	17
1.1 Luminiscence	17
1.2 Využití luminoforu	18
2 Polymery	19
2.1 Vodivost polymerů	20
2.2 Výroba polymeru.....	20
2.3 Odolnosti polymerů.....	21
2.3.1 Odolnost vůči světelnému záření	21
2.3.2 Odolnost vůči kyslíku.....	21
2.3.3 Odolnost vůči zvýšeným teplotám	21
2.3.4 Odolnost vůči chemickým činidlům.....	22
2.3.5 Odolnost vůči mechanickému namáhání.....	23
3 Polyanilin	24
3.1 Průběh oxidace anilinu	25
3.2 Morfologie.....	26
3.2.1 Granule	26
3.2.2 Nanovlákná.....	26
3.2.3 Nanotrubicky	27
3.2.4 Koloidní částice.....	28
4 Měřitelné vlastnosti PANI.....	29
4.1 Elektrická vodivost.....	29
4.2 Optická propustnost.....	30
4.3 Odrazivost	30
5 Peltierovy články.....	31
6 Praktická část.....	32
6.1 Výroba PANI vzorků	33
6.2 Zařízení regulace teploty	33
6.2.1 Použité komponenty přípravku pro odpor a propustnost.....	36
6.3 Měření odporu.....	37
6.3.1 Použité komponenty na měření odporu.....	39
6.4 Naměřené výsledky odporu.....	39

6.5	Měření propustnosti.....	45
6.5.1	Použité komponenty pro měření propustnosti.....	48
6.6	Naměřené výsledky propustnosti	48
6.7	Měření odraženého výkonu v závislosti na natočení polarizátoru	51
6.7.1	Použité komponenty na měření odraženého výkonu.....	53
6.8	Naměřené výsledky odraženého výkonu.....	53
6.9	Korelace odporu a odraženého výkonu	57
7	Závěr	59
	Použitá literatura	61
	Přílohy.....	63
A.	Výstupy programů na měření	64
B.	Fotografie komponentů na měření	66
C.	Fotografie stanoviště	68

Seznam obrázků

Obrázek 2. 1:	<i>Rozdělení polymerů [12]</i>	19
Obrázek 3. 1:	<i>Oxidační stavy polyanilinu [20]</i>	25
Obrázek 3. 2:	<i>Granulová morfologie [21]</i>	26
Obrázek 3. 3:	<i>Polyanilinová vlákna připravená metodou ředění [21]</i>	27
Obrázek 3. 4:	<i>Polyanilinové trubičky, (a) zrnitá morfologie, (b) kompaktní morfologie [21]</i>	27
Obrázek 3. 5:	<i>Koloidní částice [21]</i>	28
Obrázek 5. 1:	<i>Peltierův článek [30]</i>	31
Obrázek 6. 1:	<i>Krabička s PANI vzorky</i>	32
Obrázek 6. 2:	<i>Ukázka 30 měřených vzorků PANI</i>	32
Obrázek 6. 3:	<i>Schéma – přední pohled na soustavu regulace teploty</i>	34
Obrázek 6. 4:	<i>Schéma – vrchní pohled na soustavu regulace teploty</i>	35
Obrázek 6. 5:	<i>Reálná ukázka sestavy regulace teploty</i>	35
Obrázek 6. 6:	<i>Šestibodová metoda měření</i>	37
Obrázek 6. 7:	<i>Ukázka poškozeného vzorku PANI_10</i>	37
Obrázek 6. 8:	<i>Ukázka způsobu měření odporu</i>	38
Obrázek 6. 9:	<i>Měření odporu na vzorku</i>	38
Obrázek 6. 10:	<i>PANI_1 naměřený odpor při pokojové teplotě v čase</i>	40
Obrázek 6. 11:	<i>Porovnání PANI_1-6 při pokojové teplotě příčně 2</i>	40
Obrázek 6. 12:	<i>Porovnání PANI_1-6 při pokojové teplotě příčně 3</i>	41
Obrázek 6. 13:	<i>PANI_14 porovnání pokojové teploty a zahřívání příčně 2</i>	42
Obrázek 6. 14:	<i>PANI_14 porovnání pokojové teploty a zahřívání příčně 3</i>	42
Obrázek 6. 15:	<i>PANI_21 porovnání teplot 10, 0, -5 °C příčně 2</i>	43
Obrázek 6. 16:	<i>PANI_21 porovnání teplot 10, 0, -5 °C příčně 3</i>	44
Obrázek 6. 17:	<i>Pohyb měření propustnosti na vzorku</i>	45
Obrázek 6. 18:	<i>Schéma měření propustnosti přední pohled</i>	46
Obrázek 6. 19:	<i>Schéma měření propustnosti vrchní pohled</i>	46
Obrázek 6. 20:	<i>Ukázka chlazení – ledu při -5 °C</i>	47
Obrázek 6. 21:	<i>Reálná ukázka měření propustnosti</i>	47
Obrázek 6. 22:	<i>Spektrální charakteristika propustnosti PANI_1</i>	49
Obrázek 6. 23:	<i>PANI_4 propustnost při pokojové teplotě pro vlnovou délku 515 nm</i>	49
Obrázek 6. 24:	<i>PANI_14 propustnost při -55 °C pro vlnovou délku 515 nm</i>	50
Obrázek 6. 25:	<i>PANI_26 propustnost při -5 °C pro vlnovou délku 515 nm</i>	50
Obrázek 6. 26:	<i>Měření odrazivosti na vzorku</i>	51
Obrázek 6. 27:	<i>Schéma měření odrazivosti</i>	52
Obrázek 6. 28:	<i>Reálná ukázka sestavy pro měření odrazivosti</i>	52
Obrázek 6. 29:	<i>PANI_4 výsledky odraženého výkonu 4. 2. 2019</i>	54
Obrázek 6. 30:	<i>PANI_4 výsledky odraženého výkonu 2. 4. 2019</i>	54
Obrázek 6. 31:	<i>PANI_4 výsledky odraženého výkonu – porovnání 4. 2. 2019 a 2. 4. 2019</i>	55
Obrázek 6. 32:	<i>PANI_1-6 porovnání naměřeného výkonu 4. 2. 2019</i>	56
Obrázek 6. 33:	<i>PANI_1-6 porovnání naměřeného výkonu 2. 4. 2019</i>	56
Obrázek 6. 34:	<i>Korelace odraženého výkonu a odporu (příčně 2) pro PANI_1</i>	58
Obrázek 6. 35:	<i>Korelace odraženého výkonu a vodivosti (příčně 2) pro PANI_1</i>	58

Obrázek A 1:	<i>Nastavení motorků pro měření propustnosti v APT Config</i>	64
Obrázek A 2:	<i>Nastavení motorků pro měření propustnosti v APT Config</i>	64
Obrázek A 3:	<i>Spektrální charakteristika propustnosti bez PANI vzorku (pouze světlo)</i>	65
Obrázek B 1:	<i>Ukázka laserové diody</i>	66
Obrázek B 2:	<i>Ukázka světelného zdroje pro měření propustnosti</i>	66
Obrázek B 3:	<i>Použitý spektrální analyzátor</i>	67
Obrázek B 4:	<i>Měřič výkonu PM100USB.....</i>	67
Obrázek B 5:	<i>Peltierův článek</i>	68
Obrázek C 1:	<i>Ukázka měření propustnosti vrchní pohled</i>	68
Obrázek C 2:	<i>Ukázka zdrojů použitých při měření</i>	69

Seznam tabulek

Tabulka 2.1:	<i>Mezní teploty polymerů [12]</i>	22
Tabulka 6.1:	<i>Proud a napětí na zdroji pro zahřívání nebo chlazení</i>	38
Tabulka 6.2:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	40
Tabulka 6.3:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	41
Tabulka 6.4:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	41
Tabulka 6.5:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	43
Tabulka 6.6:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	44
Tabulka 6.7:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	55
Tabulka 6.8:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	56
Tabulka 6.9:	<i>Tabulka polynomické regresní rovnice pro graf</i>	57

Úvod

Každodenním užíváním elektronických zařízení přicházíme do kontaktu s látkou – luminofor. Nalezneme ji například v žárovkách, většině výbojek, OLED technologiích, CRT monitorech, plazmových televizorech a jiných zařízeních. Díky vlastnosti nazývané luminiscence, se jedná o velmi využitelnou látku v různých odvětvích.

V důsledku vývoje lidské populace se klade důraz na technickou výrobu, kterou společnost nezbytně vyžaduje. Jelikož polymery mají požadované vlastnosti, nacházejí využití v rozmanitém spektru průmyslu. Celková produkce se neustále zvyšuje.

Objevením vodivých polymerů se posouváme o krok dopředu. Tyto materiály umožňují nový vývoj a aplikace. Konkrétně organický vodivý polymer polyanilin, který se jeví jako ideální látka s luminiscenčními vlastnostmi, kterými jsou dobrá stabilita v prostředí, možnosti změny vodivosti a reagování na vnější podněty. Nízká cena, dostupnost a jeho vlastnosti dělají z polyanilinu ideálního kandidáta.

Tato práce se zabývá zkoumáním elektrických a optických vlastností polyanilinových vzorků. Jedná se o speciální laboratorní skříňka s nanosenou vrstvou polyanilinu, dodané oddělením Centra nanotechnologií a katedrou chemie VŠB-TUO. Sada třiceti vzorků se rozdělila do tří skupin po deseti, z důvodu měření při různých teplotách, a to pro pokojovou teplotu, zahřívání a chlazení. Provádělo se pravidelné měření odporu, propustnosti a odrazivosti světla. Samotná práce se vzorky se prováděla na zhotovených měřicích pracovištích v delším časovém intervalu, protože hlavním cílem bylo vyhodnocení naměřených hodnot z hlediska stárnutí v čase. Veškeré výsledky budou mít význam při dalším výzkumu a výrobě polyanilinové vrstvy.

V první části naleznete potřebnou teorii, která je rozdělena do pěti kapitol. Nejprve se zmiňuji o luminiforech. Obsahuje obecné pochopení těchto látek, vysvětlení vlastnosti luminiscence a jejich využití. Dalším tématem jsou polymery. Nejdříve se rozepisuji o základních věcech, které jsou důležité k pochopení polymerů. Dále rozebírám jejich výrobu a vlastnosti či odolnosti. Poslední podkapitolou je vodivost polymeru, která předchází pro další téma. Ve třetí kapitole se zabývám vodivým polymerem polyanilinem. Představuji jeho možnosti a vlastnosti a také se zabývám jeho výrobou a jednotlivými formami. Dále popisuji, jaké mohou vzniknout podoby (morfologie) polyanilinu. Následující kapitola měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI obsahuje nezbytné znalosti k praktické části. Poslední kapitola se zaměřuje na Peltierův článek, který využíváme pro změnu teploty při měření.

Druhý díl práce se zabývá praktickým měřením, a to propustností, odporem a odrazivostí s jednotlivými vzorky. Sada PANI_1–10. sloužila pouze pro pokojovou teplotu. Vzorky PANI_11–20 byly využity pro zahřívání, konkrétně 55 °C. Poslední skupina PANI_11–20 se používala pro chlazení, až do -5°C. Samotná práce se vzorky se prováděla na zhotovených měřicích pracovištích, které jsou také zahrnuty v praktické části. V jedné kapitole uvádím, jakým postupem vznikly všechny PANI vzorky. Nejvíce podstatné jsou naměřené výsledky, které se statisticky zpracovaly a vyhodnocovaly.

Závěr práce obsahuje přehled výsledků a jejich vyhodnocení. Zahrnuje myšlenky a doporučení pro další výzkum PANI vrstev.

1 Luminofoxy

Všedním užíváním elektronických zařízení přicházíme do kontaktu s luminofoxy. Luminofoxy jsou specifické vlastností označované jako luminiscence. Mají schopnost svítit v chladném stavu, což umožňuje větší efektivitu přeměny energie. Využití nalezneme například v žárovkách a většině výbojek. V průmyslu se využívaly také k vytváření obrazu v monitorech počítačů nebo v různých starších zařízeních vybavených složitější zobrazovací jednotkou (např. CRT monitory). [1] [3]

Obsah luminoforu zahrnuje základní látku (oxidy, křemičitany, sulfidy a sírany), ale také menší množství aktivátoru. Pojem aktivátor můžeme vysvětlit jako látku, která zvyšuje dobu luminiscence. Charakterizuje zbarvení světla a svítivost samotného luminoforu. Úlohu aktivátoru zajišťuje měď, cenné kovy jako zlato, stříbro či jiné sloučeniny. [2], [5]

1.1 Luminiscence

Na principu luminiscence pracují chemické zdroje světla. Vyjadřuje nadbytek záření látky oproti úrovni tepelného vyzařování v určené spektrální oblasti při dané teplotě. Jevu luminiscence docílíme vlivem odlišného záření nebo excitací elektronů do vyšších stavů.

Luminiscence se dělí podle délky trvání:

- fluorescence – krátké světélkování, které končí zlomkem sekundy (přibližně 10^{-8} s, tedy v řádech nanosekund)
- fosforescence – delší čas dohasínání [1] [8]

Ke vzniku luminiscence je potřeba odevzdat látce energii v libovolné formě, vyjma energie tepelné. Další rozdělení je podle druhu energie, která je použita:

- fotoluminiscence – potřebná energie je dodávána v podobě ultrafialového záření
- elektroluminiscence – energie je dodávána v podobě elektrického pole nebo elektrického proudu
- chemiluminiscence – příčinou je chemická reakce
- bioluminiscence – příčinou je biochemický proces v živé hmotě
- triboluminiscence – příčinou je vyvolaná plastická deformace pevných látek
- sonoluminiscence – vyvolána dopadem ultrazvuku
- termoluminiscence – původem energie je vyvolaná teplotní změna po předešlé absorpci energie
- radioluminiscence – vyvolaná radioaktivními látkami [5] [7]

Jaký Jakýkoliv typ energie, využitelný pro vznik luminiscence, se dá aplikovat při sestavování laseru. V dnešní době se setkáváme s lasery buzenými světlem, elektrickým proudem, svazkem elektronů, chemickými lasery a dalšími. Vzhledem k tomu, že různý typ laseru má své výhody i nevýhody, tak dochází k použití v různých oblastech. [7]

1.2 Využití luminoforu

Luminofory se aplikují v žárovkách a většině výbojek. Dalším směrem užití jsou například OLED technologie, CRT monitory, plazmové televizory a jiné technologie. [4]

Zkoumáním luminiscence, se kterou je spojená svítivost, hraje klíčovou úlohu v osvětlovací technice. Společnost Waweform Lighting přišla na trh s LED osvětlením, které dosahuje 99 CRI. Parametr udává, že vyzařené světlo je téměř shodné s přirozeným denním světlem. Slunečný svit má největší hodnotu, kterou je 100 CRI. Běžné žárovky typu LED se pohybují okolo 80 CRI. [5] [9]

OLED technologie přinesla novou generaci ve světě televizí. Mezi jejich přednosti řadíme velmi rychlou dobu odezvy, vysoko dosažitelný jas, velký pozorovací úhel a vysoká kvalita obrazu, které přispívá dosažení intenzivní černé barvy. Nevýhodou je vyšší pořizovací cena. Základním stavebním prvkem jsou organické vodivé polymery, které fungují jako nezávislé emisivní buňky při tisknutí na matici. Jedná se především o Polyphenylevevinylen nebo Polyfluoren, které jsou dále překryty Polyanilinem, anodou a krycím sklem či plastem. [10] [11]

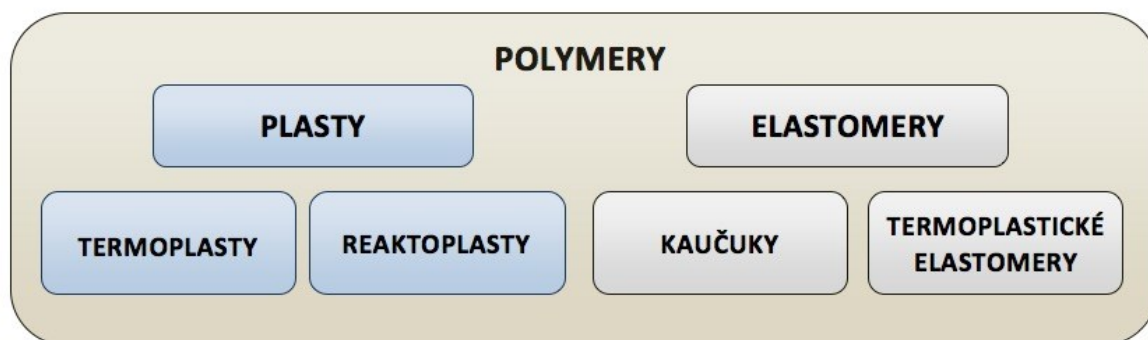
2 Polymery

Jedná se o chemické makromolekulární látky, zejména organické. Jejich původ můžeme rozdělit na dvě skupiny, a to přírodní (např. kaučuk) nebo syntetické. Složení polymerů je v podstatě seskupení více základních jednotek (merů), které se opakují a vytvářejí velké řetězce, tzv. makromolekuly. [12]

Výsledný produkt nabývá tuhého stavu. Při zpracovávání jsme schopni změnit formu na kapalnou, se kterou jde za zvýšené teploty a tlaku dále pracovat a měnit tvar polymeru. [5] [13]

V důsledku vývoje lidské populace se klade důraz na technické výrobky, které společnost nezbytně vyžaduje. Jelikož polymery mají požadované vlastnosti, nacházejí využití v rozmanitém spektru průmyslu. Celková produkce se neustále zvyšuje. Odhalením vodivých polymerů se dostáváme o krok dopředu. Tyto materiály umožňují nový vývoj a aplikace. Jedna z cest je vyzdvižení optického vlákna v oblasti senzorové optiky, kde vlákno hraje roli zdroje buzení nebo spojnice posílající informace ke zpracování. [5] [12]

Polymery lze rozčlenit podle několika kritérií. Primárně na plasty a elastomery, které se dělí na další skupiny, jak je vidět níže na obrázku (Obrázek 2. 1). [5]



Obrázek 2. 1: Rozdělení polymerů [12]

První skupinu Elastomery můžeme popsat jejich pružností. Dokáží vrátit do původního tvaru, jestliže se uvolní mechanické síly, které deformaci jeho tvaru způsobily. Charakteristickým zástupcem jsou kaučuky, ze kterých se procesem vulkanizace zhotovuje pryž (guma). [12]

Plasty dělíme podle chování při zahřívání na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty účinkem tepla měknou do stavu taveniny a působením chladu vratně tuhnou. U reaktoplastů působením tepla dochází k chemické reakci a plasty se vytvrzují. Mění se nevratně do netavitelného a nerozpustného podoby. [12] [13] [14]

2.1 Vodivost polymerů

Polymery obecně spadají do skupiny elektrických izolantů. Vodivé polymery, vedoucí elektrický proud, představují speciální kategorii. Za výzkum a odhalení této nové skupiny látek vděčíme dvěma chemikům (Alan G. MacDiarmid a Hideki Širakawa) a fyzikovi jménem Alan J. Heeger. Za tento objev obdrželi v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii. [5] [15]

Jedná se o látky s konjugovanou vazbou. Dochází k pravidelnému opakování jednoduché a dvojné vazby. Dodáním nosičů náboje do struktury umožníme polymeru vést elektrický proud. Tento proces se nazývá dopování. [2]

Zajímavým organickým polymerem je polyacetylen, který je strukturně nejméně složitý. Poskytuje nejlepší vodivost a použitím jodové páry můžeme dopováním mnohonásobně zlepšit vodivost. Bohužel se nevyužívá kvůli špatné stabilitě se vzduchem. Mezi vodivými polymery se dobrou stabilitou jeví polyanilin. [4] [5]

2.2 Výroba polymeru

Syntetické polymery vznikají řetězením monomerů. K výrobě využíváme tzv. polyreakce. Jedná se o tři základní chemické postupy – polymerace, polykondenzace a polyadice, které vícenásobným opakováním z látky s nízkým počtem molekul monomeru vytvářejí polymer. [12]

Polymerace je chemický proces, při němž ze značného množství molekul monomeru dochází ke zrodu rozsáhlé makromolekuly polymeru bez vzniku vedlejšího produktu. Samotné složení struktury je shodné s monomerem. Výsledný čas polymerace a míra vytvořených makromolekul závisí na rychlosti procesů polymerace. Pro počátek chemického děje musíme dodat jisté kvantum aktivační energie. Využitím tepelné energie, záření nebo použitím jiného aktivátoru dojde k aktivaci molekul monomeru. Tento proces se nazývá inicializace. Podle druhu iniciátoru dělíme polymeraci na radikálovou, iontovou a koordinační. z důvodu technologických výhod namísto polymerace monomeru či jeho roztoku se praktikuje emulzní nebo suspenzní polymerace. [5] [13]

Druhým způsobem vytvoření polymeru je polykondenzace. Dochází opět ke spojení molekul monomeru do velkých řetězců. Oproti polymeraci vzniká vedlejší produkt, nejčastěji voda. V porovnání s polymerací se liší i ve výsledném produktu, jehož složení je rozdílné od původních sloučenin. [12] [13]

Další cestou je reakce odlišných druhů monomerů zahrnující v sobě reaktivní skupiny atomů. Atom vodíku se přenáší mezi reaktivními skupinami, tím se uskutečňuje slučování. Při tomto procesu nedostáváme vedlejší produkt stejně jako u polymerace. [12] [13]

2.3 Odolnosti polymerů

Polymery se nacházejí všude kolem nás. Je tomu tak, kvůli jejich pozoruhodným vlastnostem. Vykazují dobré známky v odolnosti proti korozi. Této nevídané změně v chemickém složení a vlastnostech polymeru se chceme vyhnout, proto se jeví polymery jako skvělý způsob ochrany jiných materiálů – kovů, dřeva, stavebních materiálů a dalších. Působením vnějších vlivů dochází ke korozi. Jedná se například o různé teplotní zátěže, mikroorganismy, působení větru, sluneční záření a styk s chemikáliemi. Na druhé straně při samotném procesu zpracovávání a výroby polymeru může docházet ke změnám vlastností vlivem tepelného či mechanického namáhání. V takové situaci mluvíme o degradaci polymerů. [5] [13]

2.3.1 Odolnost vůči světelnému záření

Jeden z největších vlivů na stárnutí polymerů má sluneční záření, zejména UV záření. Dochází k poškození vazeb atomů a rozpadáním makromolekul. Přijme-li makromolekula kvantum slunečního záření, zvýší se její energie zhruba o 377 kJ a způsobí její aktivaci. Příchodem do kontaktu s jinou molekulou může přesunout energii na ni. Obdržená energie má možnost vyvolat fluorescenci, fosforescenci nebo být uvolněná jako teplo. [5] [12] [13]

2.3.2 Odolnost vůči kyslíku

Polymery jsou většinou odolné vůči kyslíku. V souhrě se zvýšenou teplotou, světlem a dalšími možnými vlivy můžou nastat oxidační procesy, mající dopad na kvalitu. Jedná se o autokatalytický proces, tzn. vznikající látky, které iniciují tuto reakci, se chovají jako katalyzátory. [12] [13]

2.3.3 Odolnost vůči zvýšeným teplotám

Vlastnosti polymerů stejně jako ostatní látky podléhají teplotám. V hraničních hodnotách nastávají změny vlastností. V oblasti přechodových teplot může dojít k měknutí polymeru. Přijmutím tepla se změní kinetická energie, která přesahuje přitažlivé síly. Polymer přechází do stavu kapaliny nebo dochází ke změně struktury. [5] [13]

Nastává proces depolymerace, při které se makromolekuly polymeru rozdělují na nízkomolekulární látky, popřípadě až na monomer, bez změny chemického složení. Dalším procesem je destrukce, která ovlivňuje chemické složení odštěpováním nízkomolekulární zplodiny. [5] [13]

Tabulka 2.1: *Mezní teploty polymerů [12]*

Polymer	Mezní teplota [°C]
celulóza a její deriváty	100
polyethylen	75
polypropylen	100
polybutylen	90
polytetrafluorethylen	250
polychlortrifluorethylen	150
polyvinylchlorid	60
polyvinylacetát	35
polyvinylformal	120
polyvinylbutyral	130
polystyren	80
polymethylmethakrylát	110
polykarbonáty	130
polyoxymethylen	90
polyfenylenoxid	100
polyamidy	80 až 120
fenoplasty	100 až 150
aminoplasty	80 až 140

Povrchová teplota polymerů vlivem slunečního záření může vystoupat až na 80 °C. U většiny to nestačí k tepelné degradaci, avšak teplota ovlivňuje rychlost chemických procesů. [13]

2.3.4 Odolnost vůči chemickým činidlům

Chemická odolnost polymerů se odráží na jejich chemickém složení. Výskyt esterových, hydroxylových, nitrilových a ostatních polárních skupin v polymeru zmenšuje odolnost vůči kyselinám. Na druhé straně máme halogeny. Atomy chloru odolávají kyselinám, alkáliím, solím a případně oxidačním činidlům. Výskytem dvojných vazeb se polymer stává méně odolným pod působením vnějších vlivů, např. oxidace. Polarita a fázový stav polymeru ovlivňují míru odolnosti vzhledem k organickým rozpouštědlům. Následujícím podstatným faktorem odolnosti proti chemickým činidlům je krystalický nebo amorfní stav. Za zmínku stojí polytetrafluorethylen, známý jako teflon, který zahrnuje v sobě atomy fluoru. Jedná se o nejodolnější polymer. [5] [13]

2.3.5 *Odolnost vůči mechanickému namáhání*

Zhoršení odolnosti nastává také mechanickým namáháním – vnějším nebo vnitřním napětím. Jedná se například o válcování, hnětení, mletí apod. Degradace polymerů a jejich zkracování nastává zejména ve styku s kyslíkem. Rychlost degradace podléhá několika otázkám – složení polymeru, teplota, současný výskyt kyslíku a frekvence pohybu mechanického namáhání. Je-li polymer současně vystaven vnějším vlivům a mechanickým namáháním, tak dochází k většímu koroznímu účinku (koroze za napětí). [5] [13]

3 Polyanilin

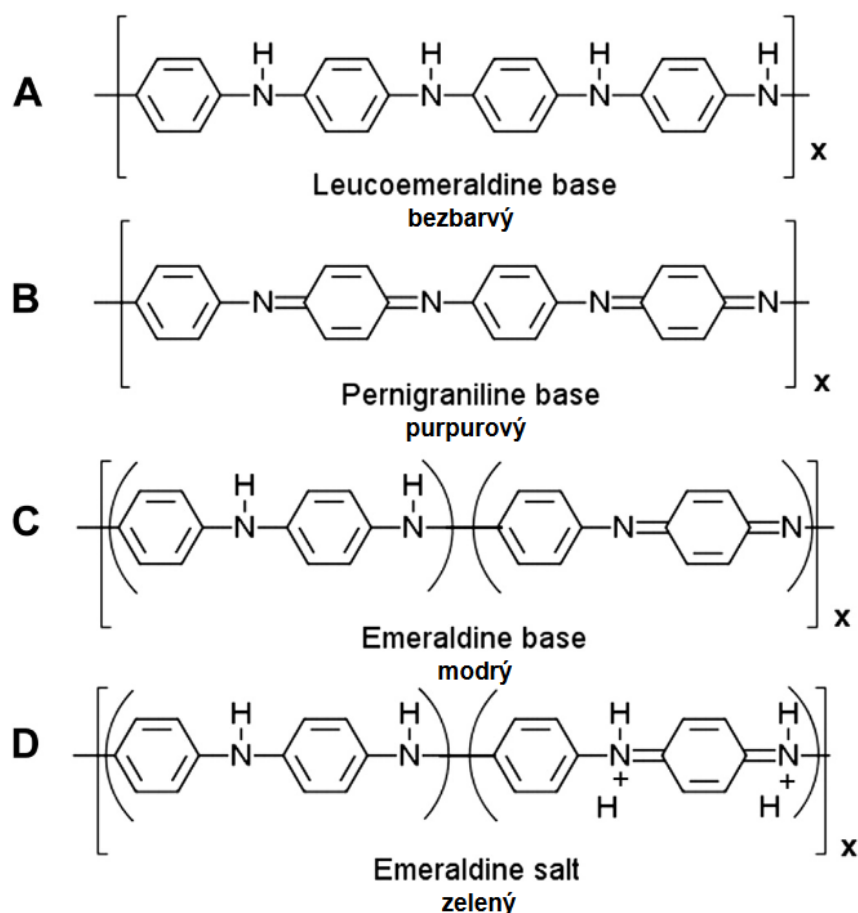
Polyanilin (PANI), spadající do organických vodivých polymerů, můžeme zařadit mezi nejstarší objevené polymery. Už v roce 1940 výzkumem J. Fritsche byly popsány zelené oxidační účinky anilinu. Podle úrovně oxidace se vyskytuje v odlišných formách, které mají rozdílné vlastnosti. Liší se chemickým složením, stabilitou, vodivostí a zbarvením. Dodáváním a odebráním elektronů můžeme měnit vlastnosti polyanilinu. Z pohledu vodivosti se jednotlivé formy mohou chovat jako izolant nebo nabývat různé vodivosti. V porovnání s ostatními polymery představuje silnou vodivost, kterou je možné ovlivnit působením magnetického nebo elektromagnetického pole. Pro laboratorní účely se nanáší slabá vrstva PANI filmu na speciální sklíčka, které se v této bakalářské práci také využívají. [5] [15] [19]

Složitost zhotovení není nijak komplikovaná, jelikož se používají běžné chemikálie. Vznikají odlišné formy – granule, nanotrubičky a další. Spolu s vysokou stabilitou prostředí, reverzibilitou a malými náklady na výrobu se jedná o dobrý způsob využití v různých odvětvích. Při zpracovávání nelze použít běžná chemická rozpouštědla, což je jeho nevýhodou. [4] [5]

Nejzajímavější formou je emeraldin. Částečnou oxidací získáváme neutrální nejstabilnější formu, nazývanou emeraldiniová báze. Docílením vodivosti se používají dva rozdílné dopovací procesy. Jediný ze všech forem je vodivý produkt, který se označuje jako emeraldiniová sůl. V porovnání s kovy se jedná o mnoho řádů menší hodnoty vodivosti, ale jsou podobné s polovodičovými látkami, např. germanium. [16] [17] [20]

Použitím vhodné anorganické nebo organické kyseliny jako dopování emeraldiniové báze docílíme zvýšení vodivosti. Této reakci říkáme protonace polymeru, jelikož kyselina se označuje jako dárce protonu. Dochází k pravidelnému střídání atomů dusíku s nábojem a bez něj, dovolující přenos elektronu řetězcem, umožňující vodivost. [18]

Druhým způsobem je oxidační nebo redukční doping. Pomocí elektronových výměn získáváme výsledný produkt. Oxidací leukoemeraldinu či redukcí pernigranilinu, dosáhneme vodivé emeraldiniové soli. [18]



Obrázek 3. 1: Oxidační stavy polyanilinu, (A) kompletně redukováná báze leukoemeraldinu, (B) zcela oxidovaná pernigranilinová báze, (C) polo oxidovaná polo redukováná emeraldinová báze a (D) dopovaná vodivá forma emeraldinové báze, emeraldinová sůl [20]

3.1 Průběh oxidace anilinu

Nejvíce univerzální syntézu PANI představuje oxidační polymerace, při které současně dochází k polymeraci a doping. Může být prováděna elektrochemicky nebo chemicky. Elektrochemické metody dosahují nižších výtěžků oproti chemickým. [16] [18]

Chemická syntéza vyžaduje tři složky k vytvoření polyanilinu. Základem pro reakci je samotný anilin nebo jeho soli (anilin hydrochlorid, anilin sulfát). Společně se silným oxidačním činidlem (např. peroxidisíran amonný) se vše odehrává v kyselém vodném prostředí. Jako medium se nejčastěji využívá kyselina sírová H_2SO_4 nebo kyselina chlorovodíková HCl . Reakce probíhá za běžných podmínek v otevřené nádobě za přístupu vzduchu. [5] [18] [22]

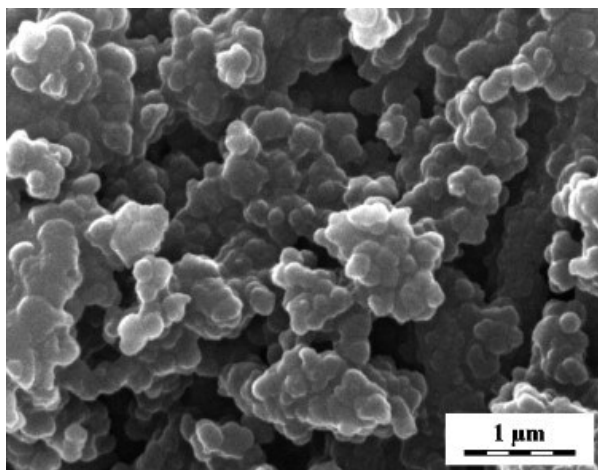
Hlavním úkolem oxidačního činidla je odebrat proton z molekuly anilinu, aniž by vznikla silná koordinační vazba buď se substrátem/ meziproduktem nebo s konečným produktem. Nicméně menší množství se používá k zamezení oxidativní degradace vzniklého polymeru. Vysoká koncentrace peroxidisíranu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. V počátečním stádiu polymerace umožňuje rychlou oxidaci oligomerů a polyanilinu. [18]

3.2 Morfologie

Ovlivňováním průběhu polymerace můžeme docílit vytvoření PANI odlišných morfologických forem. Zrod nanostruktur se člení do tří po sobě navazujících kroků. V první fázi vznikají zárodky. V dalším kroku dochází k jejich organizaci a uspořádání. V konečném stádiu dochází k růstu samotných polyanilinových řetězců. V závislosti na druhu uspořádání nukleátů je možno navazujícím růstem PANI tvořit odlišné morfologie. [5] [16]

3.2.1 Granule

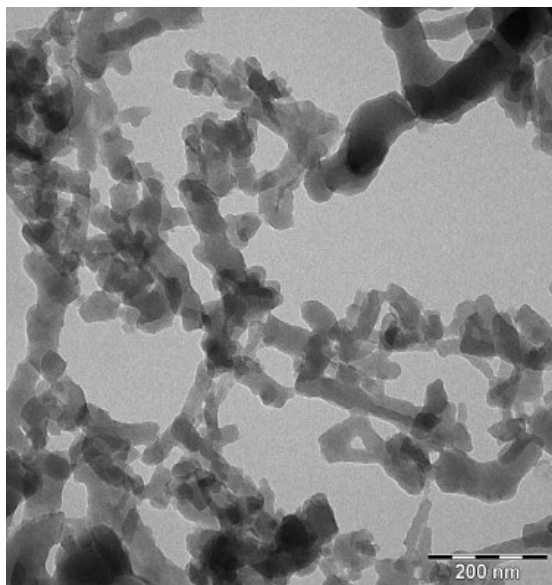
Jeden z nejběžnějších tvarů je označován jako granule, vznikající v kyselém prostředí. Samotné pH se pohybuje v hodnotách pod 2,5. Zapotřebí jsou silné oxidační činidla a značně velká koncentrace anilinu. Pro vytváření nanogranulí je klíčem nahodilá agregace nukleátů. Takový stav nastává za velké koncentrace nukleátů, vznikajících při krátkodobé indukční periodě. Jedná se o běžné podmínky vzniku PANI, a proto se jedná o nejobvyklejší morfologii. [5] [16] [21]



Obrázek 3. 2: Granulová morfologie [21]

3.2.2 Nanovlákná

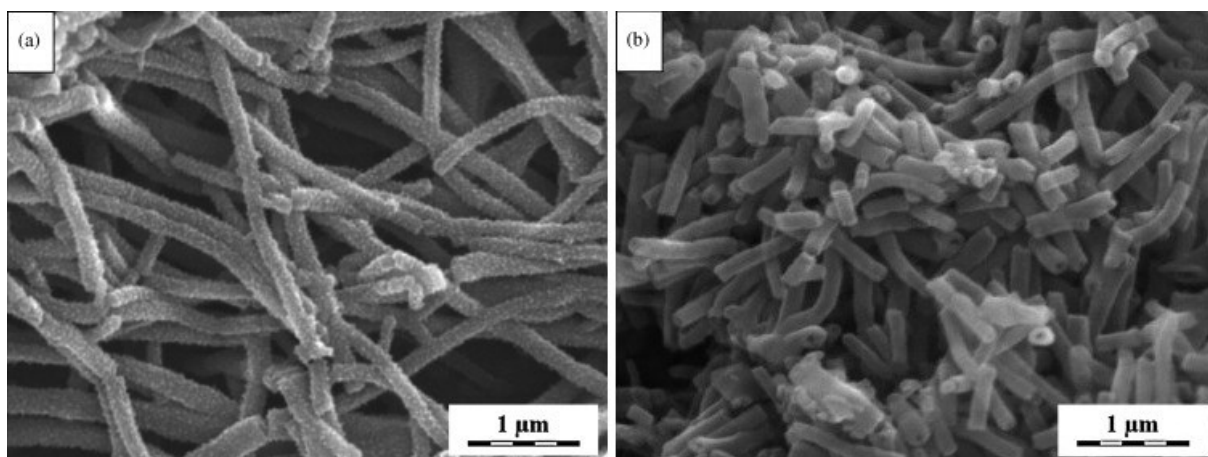
Nejvíce zkoumaná forma PANI vykazuje podobu nanovláken. Poloměr nanovláken nabývá rozměru desítek nanometrů, přesněji 20–100 nm. Délka vláken se pohybuje i v řádech několika mikrometrů. Samotné nanovlákná se často spojují a dochází ke vzniku svazků, sítí a dalších komplexnějších struktur. Často dochází v literatuře k záměně nanovláken a nanotrubiček, což je jiná morfologie popsaná níže. Všechno rozhoduje až transmisní elektronová mikroskopie. [5] [16] [21]



Obrázek 3. 3: Polyanilinová vlákna připravená metodou ředění [21]

3.2.3 Nanotrubičky

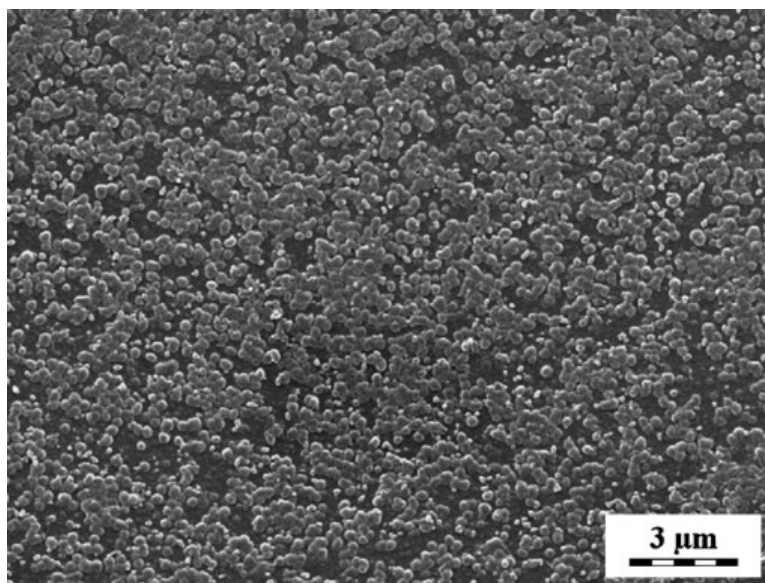
Mezi další strukturu PANI patří nanotrubičky. Jedná se o jednorozměrné objekty. Na rozdíl od nanovláken mají vnitřní dutinu, která dosahuje průměru desítek až stovek nanometrů. Stejně jako u nanovláken dosahují délky několika mikrometrů. Stěny nanotrubiček mohou vykazovat zrnitou nebo kompaktní morfologii. Bezpochyby se řadí mezi pozoruhodné objekty v oblasti nanostruktur, vznikajících prostřednictvím vodivých polymerů. [5] [16] [21]



Obrázek 3. 4: Polyanilinové trubičky, (a) zrnitá morfologie, (b) kompaktní morfologie [21]

3.2.4 Koloidní částice

Při polymeraci anilinu za určitých podmínek mohou vznikat koloidní částice. Je zapotřebí příhodných polymerů rozpustných ve vodě nebo nanočásticový stabilizátor. Nabývají různorodých podob a rozměrů, nejčastěji 100–500 nm. Zpravidla mají kompozitní charakter a stále musí být přítomen zvolený stabilizátor. Řetězce polymerního stabilizátoru absorbují nukleáty PANI a tím vznikají vodivé řetězce – základny pro koloidní částice. [5] [16] [21]



Obrázek 3. 5: Koloidní částice [21]

4 Měřitelné vlastnosti PANI

V této kapitole popisují elektrické a optické vlastnosti, které jsou hlavním předmětem bakalářské práce. Jedná se o elektrický odpor, optickou propustnost a odrazivost. Všechny tyto vlastnosti zásadně definují vodivý polymer polyanilin.

4.1 Elektrická vodivost

Pojem elektrická vodivost označuje schopnost vedení elektrického proudu daným materiálem. Dosažením vyšší hodnoty vodivosti zajistíme průchod silnějšího elektrického proudu při shodném napětí. Každá látka má odlišnou elektrickou vodivost. Všechno ovlivňuje množství volných nábojů ve struktuře látky – volné elektrony nebo záporné a kladné ionty. Jeden ze způsobů rozdělení látek vyplývá právě podle typu elektrické vodivosti. Dělí se na dvě skupiny:

- Elektronová vodivost – nosič náboje představuje elektron
- Iontová vodivost – nosič náboje zajišťuje ionizovaný atom nebo molekula [23] [26]

Dalším základním rozdělením je samotná schopnost vést elektrický proud, která se člení do tří kategorií:

- vodiče – látky, které vedou elektrický proud
- polovodiče – za určitých podmínek vedou elektrický proud, jinak se chovají jako izolanty
- izolanty – nevedou elektrický proud, kvůli neobsahujícím volným nábojům [24]

Pro vodivost polymerů jsou důležité konjugované vazby (pravidelné střídání jednoduché a dvojné vazby). Avšak i takové polymery v čistém stavu se chovají jako izolanty. Požadovaného výsledku se docílí dopováním. Pohyblivost elektronů a jiných nosičů elektrického náboje v polymeru vzroste. Neuspořádanost vodivého polymeru ovlivňuje přenos náboje. [17] [25]

Nosiče nábojů vykonávají neuspořádaný pohyb. Připojením vodiče k napětí se změní na uspořádaný. Průchod nosičů elektrického náboje je ovlivněn jejich narážením do atomů, což brzdí pohyb. Tento jev nazýváme elektrickým odporem R , který se vypočítá podílem elektrického napětí U a proudu I . [26]

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad (4.1)$$

Elektrický odpor je závislý na materiálu látky. Určuje ho vztah, který je přímo úměrný měrnému odporu ρ a délce vodiče l a nepřímo úměrný obsahu kolmého průřezu S . [26]

$$R = \rho \frac{l}{S} [\Omega] \quad (4.2)$$

Převrácená hodnota elektrického odporu odpovídá elektrické vodivosti G .

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} [S] [26] \quad (4.3)$$

4.2 Optická propustnost

Propustnost (transmittance) je optická vlastnost látky, kterou je možno charakterizovat jako úbytek světla po průchodu materiálem. Vyjadřuje podíl propuštěného množství světla k celkovému dopadajícímu. Nepropuštěné světlo se pohltilo nebo odrazilo. Propustnost materiálu závisí na mnoha věcech – vlnové délce, směru světla, polarizaci, složení a struktuře materiálu, teplotě a dalších. Vyjadřuje podíl intenzity světla procházející látkou I ku intenzitě záření vstupujícího do látky I_0 . [27]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.4)$$

Mnohdy se transmittance udává v procentech.

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 [\%] \quad (4.5)$$

Schopnost látky pohltit světlo se nazývá absorpce. Absorpce je inverzní k transmittanci na logaritmické stupnici. [4]

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) [6] \quad (4.6)$$

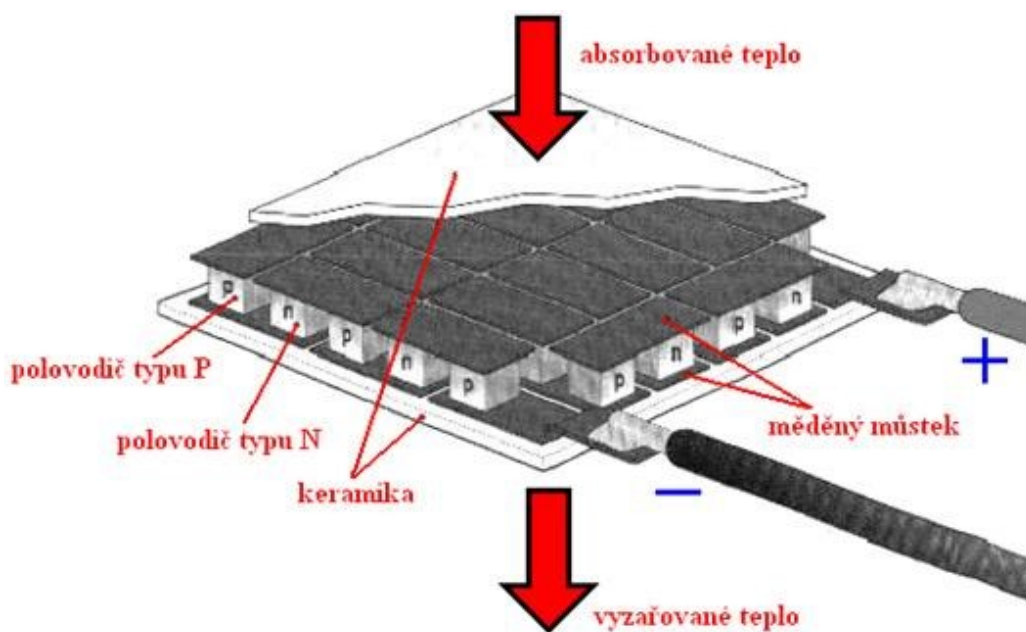
4.3 Odrazivost

Odrazivost vyjadřuje množství odraženého světla od materiálu v poměru k celkovému dopadajícímu světlu. Odraz světla vzniká na povrchu látky nebo z objemu materiálu. Podle povrchu materiálu rozdělujeme odraz na přímý vznikající od hladkého povrchu a difuzní od drsného. Přímý odraz popisuje zákon odrazu, který říká, že úhel dopadu se rovná úhlu odrazu. Difuzní odraz se chápe jako odražené světlo do různých směrů. Odrazivost závisí na vlnové délce, směru dopadajícího světla, polarizaci světla, chemickém složení a struktuře materiálu. [28]

5 Peltierovy články

Peltierovy články jsou zásadní součástí měřícího zařízení na regulaci teploty. Pracují na principu Peltierova jevu. Průchodem proudu dochází k ohřevu jedné plochy a ochlazení druhé. Můžeme to přirovnat principu tepelného čerpadla. Jedná se o elektronickou součástku složenou ze sloupků polovodičů typu N a P, které jsou propojeny spojovacím můstkem. Na plochy jsou využity keramické destičky s dobrou tepelnou vodivostí, které slouží jako izolanty. [5] [29] [30]

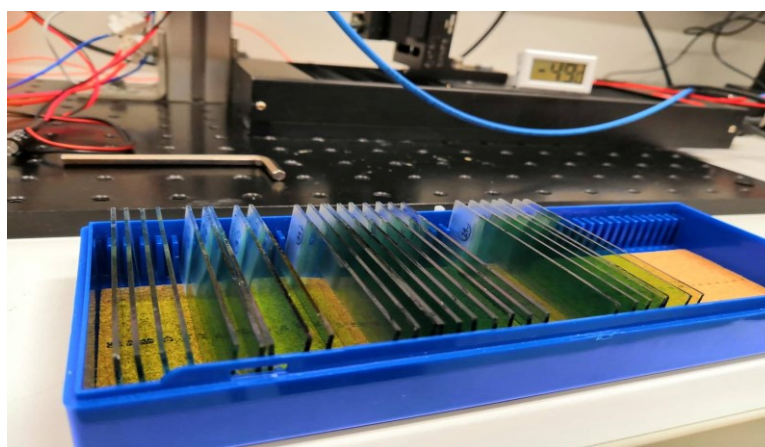
Hlavními výhodami jsou malé rozměry, okamžitý efekt chlazení/ topení, snadná regulace výkonu, tichý provoz a dlouhá životnost. Velkou nevýhodou obnáší neustálé použití chlazení, v našem případě ventilátorů, z důvodu předejití nevratného poškození vysokými teplotami. Dalším problémem je velká spotřeba proudu, abychom dosáhli patřičného výkonu. V porovnání s kompresorovým chlazením dosahuje nižší účinnosti. Jako každá elektronická součástka má své parametry dané výrobcem, které nemůžeme překročit. [29]



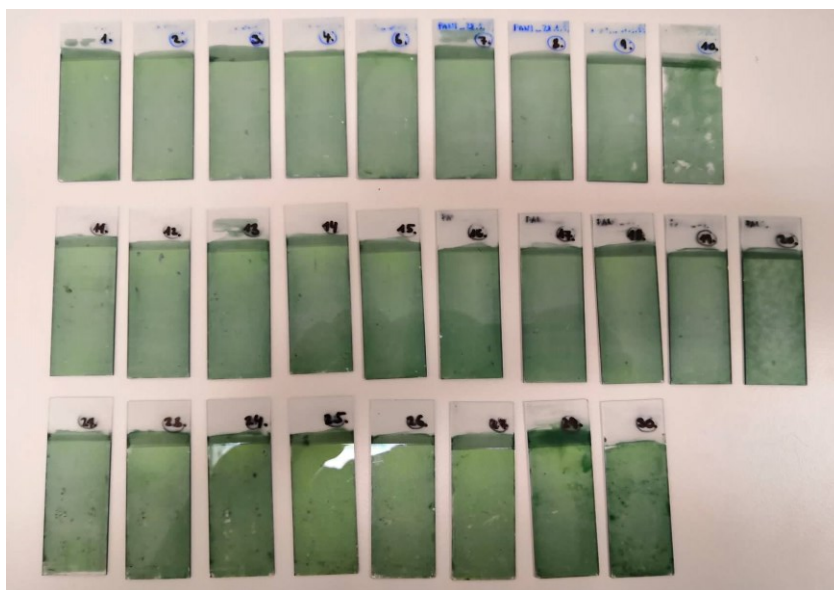
Obrázek 5. 1: Peltierův článek [30]

6 Praktická část

Obsahem praktické části bylo měření elektrických a optických vlastností PANI vzorků v čase. Podoba vzorků představovala laboratorní sklíčka s nanesenou PANI vrstvou. Na každém sklíčku se označil datum výroby a číslo vzorku. Rozměry podložního laboratorního sklíčka představovaly hodnoty 76 mm x 26 mm x 1 mm. Všechny vzorky se uchovávaly po celou dobu v jedné společné přihrádkové krabici (Obrázek 6. 1). Centrum Nanotechnologií připravilo společně s Katedrou chemie VŠB-TUO 30 vzorků PANI (Obrázek 6. 2), které se rozdělily do tří skupin po deseti. Vzorky PANI_1–10 byly určeny pro měření za pokojové teploty. Vzorky 11.–20. se přichystaly pro zahřívání, konkrétněji pro teplotu $\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poslední sada PANI_21–30 sloužila naopak pro chlazení až na $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výroba vzorků byla následovná: PANI_1–10 (28. 1. 2019), PANI_1–10 (21. 1. 2019) a PANI_1–10 (30. 1. 2019).



Obrázek 6. 1: *Krabice s PANI vzorky*



Obrázek 6. 2: *Ukázka 30 měřených vzorků PANI*

Tyto sady byly vytvořeny z důvodu neefektivního měření minulých výzkumů. Měřilo se ve všech variantách teplot dohromady, což mohlo ovlivnit naměřené výsledky. Vzhledem k tomu, že náplní práce je zkoumání PANI vzorků v čase, jeví se jako ideální rozdělit vzorky na zahřívání, pokojovou teplotu a chlazení. Na vzorkách se prováděly testy pravidelně jednou týdně od jejich vzniku.

Hlavním účelem bylo porovnání vlastností vzorků PANI a PANI/MMT. Nanokompozity (PANI/MMT) se zkoumaly souběžně, nicméně jsou předmětem jiné bakalářské práce. Všechna měření se dělaly na zhotovených měřicích sestavách. Vzhledem k velkému množství vzorků se pro měření propustnosti a odrazivosti používalo prvních pět vzorků z každé sady. Časově by bylo nemožné měřit všechny vzorky, proto druhá polovina z každé sady sloužila jako záloha pro případné rozbití nebo porušení vzorku. Pro odpor měly být stejné podmínky – 5 vzorků z každé sady, ale z důvodu vznikajících problémů a většího množství dat se měřilo všech 30.

Pro modelování odlišných teplotních zátěží bylo sestaveno měřicí zařízení, které dokázalo ovlivnit teplotu. Nastavováním napětí a proudu se docílilo stálé požadované teploty, jak při zvyšování, tak i při chlazení.

6.1 Výroba PANI vzorků

Pro přípravu PANI vrstev byly použity tyto chemikálie: anilin (99,5 % a $M = 93,13 \text{ g/mol}$), kyselina sírová (96 % a $M = 98,08 \text{ g/mol}$) a peroxodisíran amonný (98 % a $M = 228,18 \text{ g/mol}$), které byly zakoupeny od firmy Lach-Ner, Česká republika. Jako substráty pro přípravu PANI a PANI/MMT vrstev byla použita podložní mikroskopická sklička o těchto rozměrech (76 mm x 26 mm x 1 mm). Podložní sklička byla pečlivě umyta v mýdlovém roztoku, opláchnuta destilovanou vodou a ethanolem, a poté vysušena fénem. Aby nedošlo k oboustrannému pokrytí skleněného substrátu PANI filmem, byla jedna strana skleněného substrátu přelepena lepicí páskou.

Takto připravená podložní sklička byla uchycena v klipsech a zavěšena na stojanu. Sklička byla spuštěna do kádinky, ve které byly smíchány dva roztoky (0,2 M roztok anilinium-sulfátu připravený z anilinu a 0,5 M kyseliny sírové a 0,1 M peroxodisíran amonný rozpuštěný v destilované vodě). Celý proces probíhal při laboratorní teplotě, poté byla sklička vyjmuta z polymeračního roztoku a opláchnuta 0,2 M kyselinou chlorovodíkovou za účelem stabilizace a protonace vodivé vrstvy. Nakonec byla vrstva vysušena fénem a ze zadní strany odstraněna lepicí páska.

Polymerace trvala 20 minut. Takto bylo připraveno všech 30 vzorků, které se od sebe nijak neliší (označení vzorků PANI_1–30).

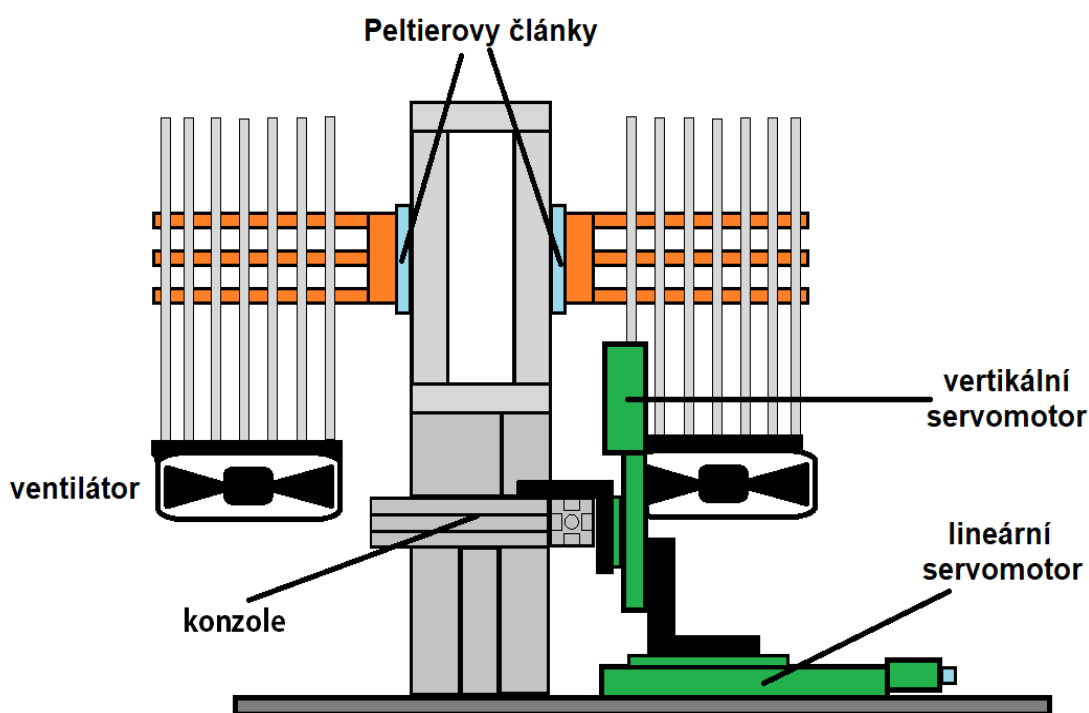
6.2 Zařízení regulace teploty

Měření probíhalo na dvou zhotovených stanovištích. Jedno sloužilo k měření odporu nebo propustnosti. Na začátku se muselo opravit, z důvodu poškození obou Peltierových článků. V minulé diplomové práci [5] se testoval maximální výkon a došlo k jejich nevratnému poškození. Při výměně se zvolil podobný typ, který použil student Ing. Václav Dopita ve své diplomové práci [6], když toto zařízení sestavoval. Peltierovy články se zapojily paralelně. Použila se nová teplovodivá pasta s detailními specifikacemi v kapitole 6.2.1. Peltierovy články a ventilátory se připevnila dvěma šroubky ke konstrukci přes destičku ze sklotexu. V průběhu druhého týdnu měření přestaly pracovat ventilátory Arctic Cooling Freezer 7 Pro Rev.2, proto se musely nainstalovat nové ventilátory.

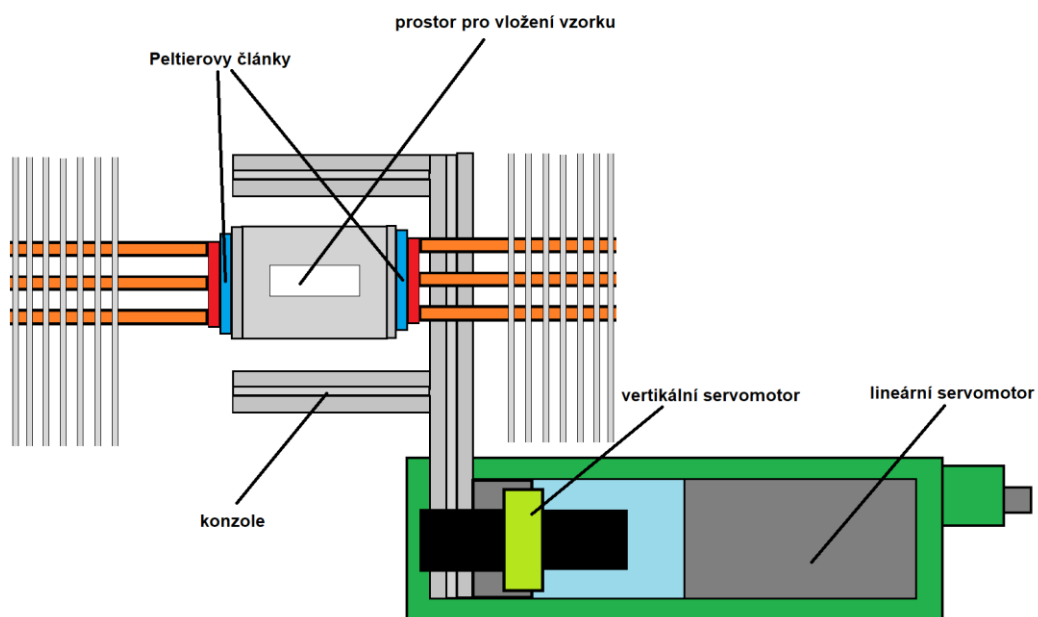
Kompletně se předělala celá kabeláž – na spoje použita svorkovnice. Byla vytvořena izolace z technické pěny z polyethylenu, která je přilepena a obaluje komoru pro vzorky. Všechny parametry využitých komponentů naleznete v kapitole 6.2.1.

Horním otvorem, vytvořeným přímo na rozměry laboratorních sklíček, se vsouvaly vzorky. Podle zapojení Peltierových článků se mohlo ovlivnit, zda se bude chladit nebo zahřívat. Při chlazení stačilo prohodit polaritu na zdroji. Důležitým prvkem byly ventilátory, které musely neustále chladit, aby se Peltierovy články nepřehřály a nedošlo případnému poškození.

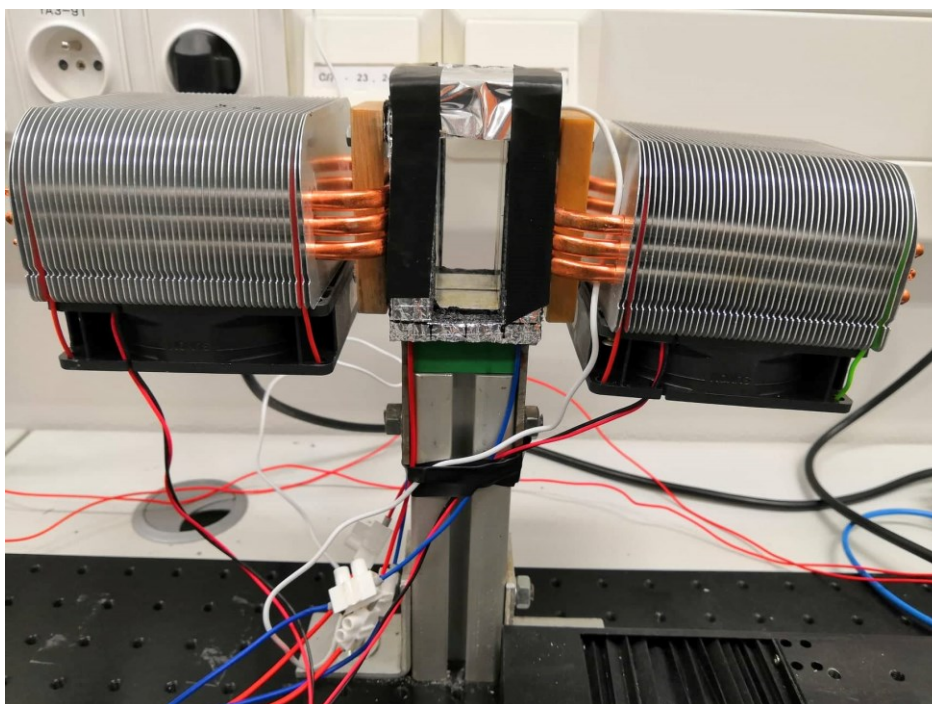
Na horní ploše je připevněn senzor teploměru, který snímá teplotu stěn komory obklopujících vzorek. Měření probíhalo v rozsahu 55 °C až -5 °C. Na ustálení teploty na ~55 °C bylo na zdroji potřeba nastavit napětí a proud na hodnoty 3,8 V, 2,8 A. Pro udržení -5 °C se napětí a proud pohybovaly okolo 9,5 V, 9,4 A, což hraničilo s maximálními doporučenými hodnotami výrobce. Ke snížení teploty pod -5 °C je zapotřebí ovlivnit okolní teplotu v místnosti nebo použití výkonnějších Peltierových článků.



Obrázek 6. 3: Schéma – přední pohled na soustavu regulace teploty



Obrázek 6. 4: Schéma – vrchní pohled na soustavu regulace teploty



Obrázek 6. 5: Reálná ukázka sestavy regulace teploty

6.2.1 Použité komponenty přípravku pro odpor a propustnost

Bílý LCD teploměr do panelu:

Teplotní rozsah: -50° až do $+110^{\circ}$

Přesnost měření: $\pm 1 \sim 2^{\circ}\text{C}$

Rozlišení: $0,1^{\circ}\text{C}$

Obnova teploty: každé 2 sekundy

Rozměry: $48\text{ mm} \times 28\text{ mm} \times 15\text{ mm}$

Čidlo: termistor, sonda z nerezové oceli (vodotěsná)

Ventilátor SUNON:

Rozměry: $92 \times 92 \times 25$

12 V/165 mA

Příkon = 2,00 W

Otáčky = 3000 RPM

Ložisko = kuličkové

Peltierův článek:

Označení: HP-127100HTS

Max. vstupní napětí: 16,4 V

Max. vstupní proud: 10 A

Max. tepelná výkon: 90 W

Max. tepelný rozdíl: 70°C

Max. teplota: 200°C

Počet P/N přechodů: 127

Rozměry: $40 \times 44\text{ mm}$

Tloušťka: 3,45 mm

Teplovodivá pasta KERAFOLE KERATHERM KP 98 3ml:

Tepelná vodivost: $6\text{ W}/(\text{m}^{\circ}\text{K})$

Viskozita = 110-130 Pa^s

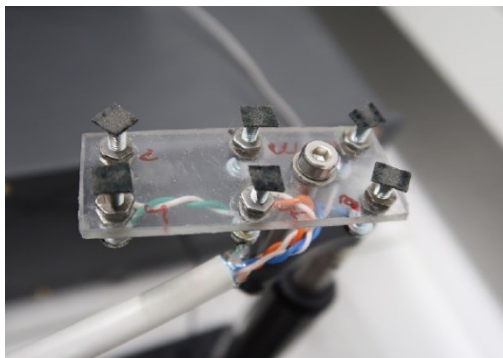
Hustota = 2,2 g/cm³

Objem = 3 ml

6.3 Měření odporu

První část se zabývá elektrickou vlastností PANI vzorku. Měření odporu probíhalo v soustavě, která je popsána v kapitole 6.2. Výzkum se vedl za účelem srovnání naměřených hodnot s ohledem na působení času a různé teploty.

Měření zprvopočátku probíhalo vymyšlenou metodou předchozího studenta Ing. Václava Dopity, kterou máte dopodrobna popsanou v jeho diplomové práci (Obrázek 6. 6) [6]. Bohužel z přenášení do jiné místnosti, častého používání při měření a dalšího zatížení se soustava uvolnila a nefungovala zcela korektně. Přestože původní postup měření byl zachován. Ani utažení a seřízení výšky šroubků na stejnou úroveň nepomohlo. Při nastavování přesné polohy, aby všechny šroubky doléhali na vzorek, se nepovedlo naměřit požadované hodnoty. Dokázala se měřit většinou jen spodní pozice příčně 3. Největším problémem bylo samotné ničení vzorku. Extrémním tlakem na vzorek se stírala PANI vrstva, což můžete vidět na vzorku č. 10 (Obrázek 6. 7).



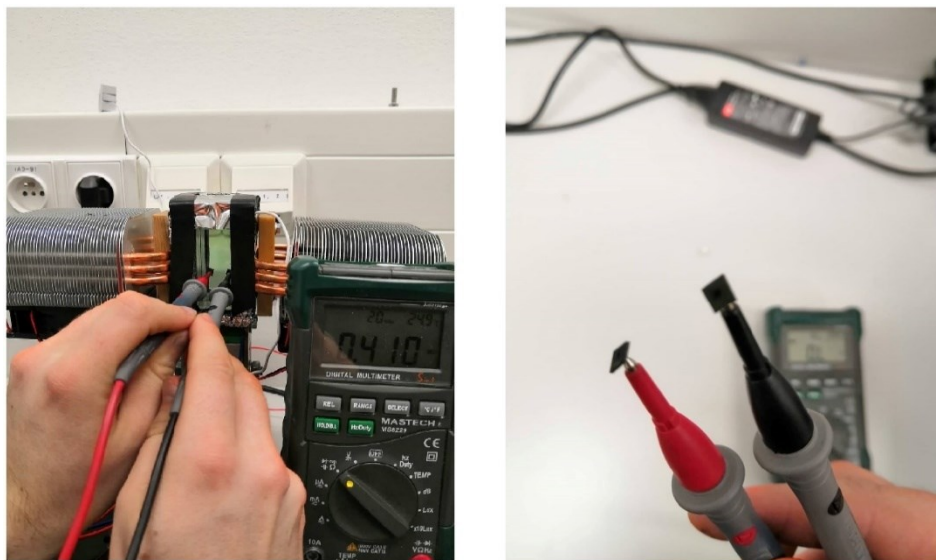
Obrázek 6. 6: Šestibodová metoda měření



Obrázek 6. 7: Ukázka poškozeného vzorku PANI_10

Praktická část

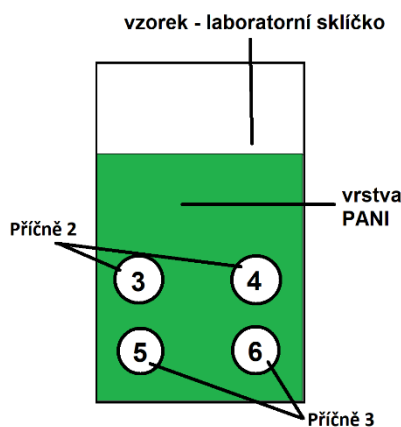
Po neustálém opakování a neúspěších naměřit hodnoty byl změněn způsob měření. Jedná se o běžné výstupy z multimetru, na jejichž vodivých koncích je nalepena vodivá pryž (Obrázek 6. 8). Oba konce se přikládaly na určená místa měření, pro PANI vzorky to bylo příčně 2 a příčně 3 (Obrázek 6. 9). Výhoda spočívala v rychlosti a manipulaci. V závěru uvádím z mého pohledu ideální řešení pro další studenty, kteří na tom budou pracovat.



Obrázek 6. 8: Ukázka způsobu měření odporu

Měření probíhalo 1x týdně se všemi vzorky z důvodu zajištění větší míry dat. Každý vzorek se nejprve měřil za pokojové teploty. V další části se daly do chodu ventilátory a Peltierovy články, za účelem zahřívání na požadovanou teplotu $\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odměřila se sada PANI_11–20. V následujícím kroku se přehodila polarita na zdroji, což způsobilo opačný proces – chlazení. Vzorky PANI_21–30 se měřily postupně na $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro ustálení na určitou teplotu se manipulovalo s proudem a napětím na zdroji. Veškeré potřebné hodnoty naleznete v tabulce (Tabulka 6.1).

Tabulka 6.1: Proud a napětí na zdroji pro zahřívání nebo chlazení



Obrázek 6. 9: Měření odporu na vzorku

Požadovaná teplota [°C]	Napětí na zdroji U [V]	Proud na zdroji U [A]
55	3,8	2,8
10	3,2	2,9
5	4,2	4
0	6	5,9
-2,5	7,1	7
-5	9,5	9,4

6.3.1 Použité komponenty na měření odporu

Elektrovodivá pryž:

Typ: elektrovodivá silikonová pryž pro elektroniku

Objemová rezistivita: 0,2 Ω/cm

Tloušťka: 0,5 mm

Materiál: silikonový kaučuk s obsahem Ni-grafitu

Digitální multimetr:

Výrobce: Mastech

Model: MS8229

Rozsah měření odporu: 400 Ω – 40 M Ω

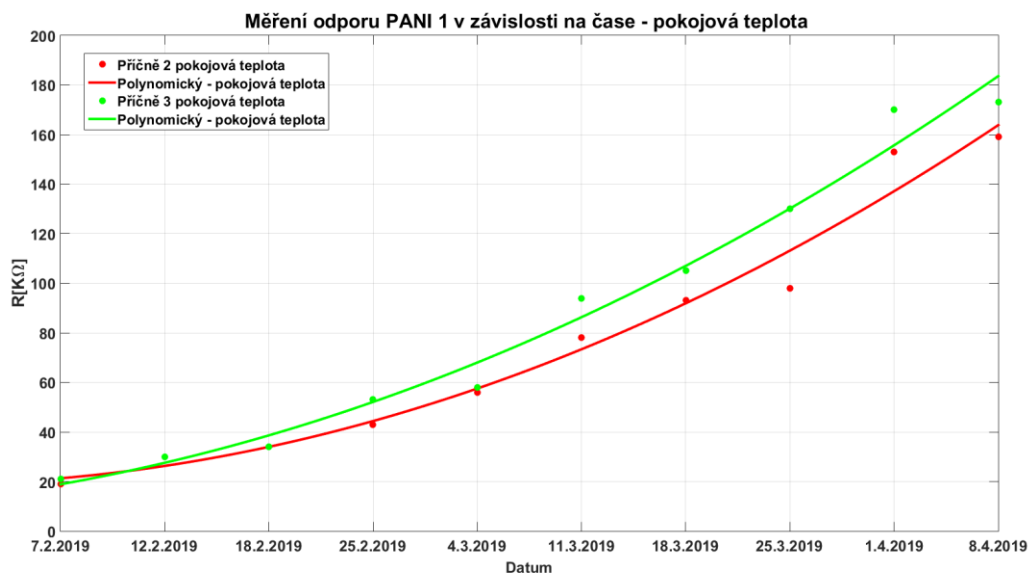
Přesnost měření odporu: $\pm (1,2 \% + 2 \text{ digity})$ pro 400 Ω – 4 M Ω

Přesnost měření odporu: $\pm (2 \% + 5 \text{ digitů})$ 4 M Ω – 40 M Ω

6.4 Naměřené výsledky odporu

Měření odporu pro bakalářskou práci se zahájilo 4. 2. 2019 a ukončilo 8. 4. 2019. Na vykreslení grafů naměřeného odporu byla použita polynomická regresní rovnice druhého řádu v prostředí MATLAB. Společně s polynomickou regresní funkcí je uveden faktor spolehlivosti R^2 . Řád polynomu byl zvolen na základě kompromisu mezi stupněm polynomu (jednoduchosti řešení) a přesností proložení. Nejprve se začal měřit odpor při pokojové teplotě. Postupem času se odpor zvyšoval. Tento průběh se předpokládal. Hlavním faktorem bylo časté používání vzorků, opotřebení, úbytek elektronů a degradace materiálu v čase. Tento průběh je ukázán v grafu na vzorku PANI_1 (Obrázek 6. 10). S rostoucím odporem se snižuje vodivost. Zpočátku se hodnoty odporu u všech vzorků pohybovaly pod 50 k Ω . Po prvním měsíci se hodnoty začaly rapidně zvyšovat. V konečných týdnech došlo k zajímavému závěru. Vzorky PANI_1–10 určené jen pro pokojovou teplotu se pohybovaly v posledním týdnu mezi 160–230 k Ω . Pro sadu PANI_21–30 používanou na chlazení byly odměřeny výsledky mezi 130–200 k Ω . Skupina PANI_11–20 pro zahřívání vykazovala značně větší hodnoty,

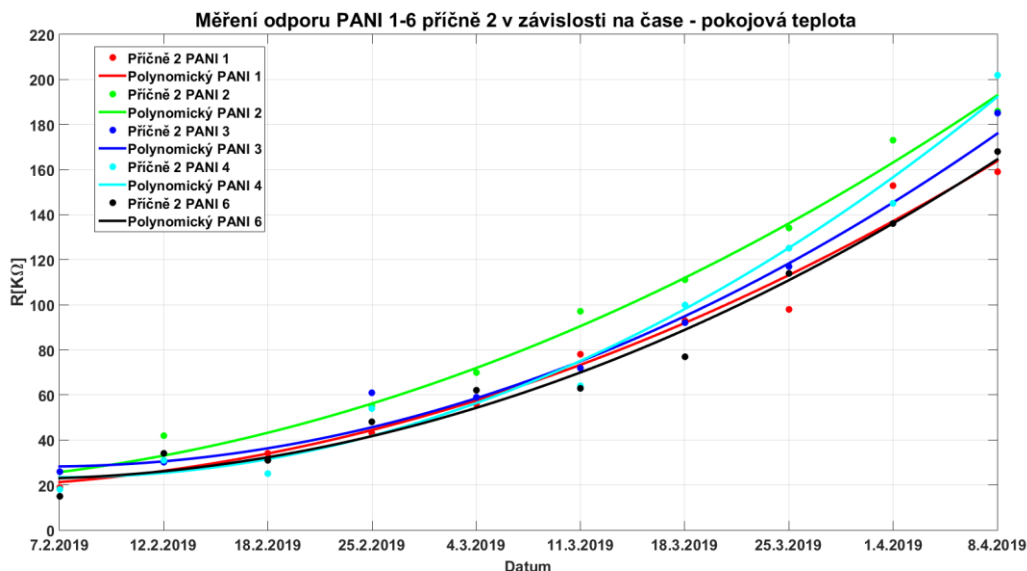
a to 250–350 k Ω . V dalších grafech (Obrázek 6. 11 a Obrázek 6. 12) můžete vidět porovnání pěti vzorků v čase.



Obrázek 6. 10: *PANI_1 naměřený odpor při pokojové teplotě v čase*

Tabulka 6.2: *Tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf*

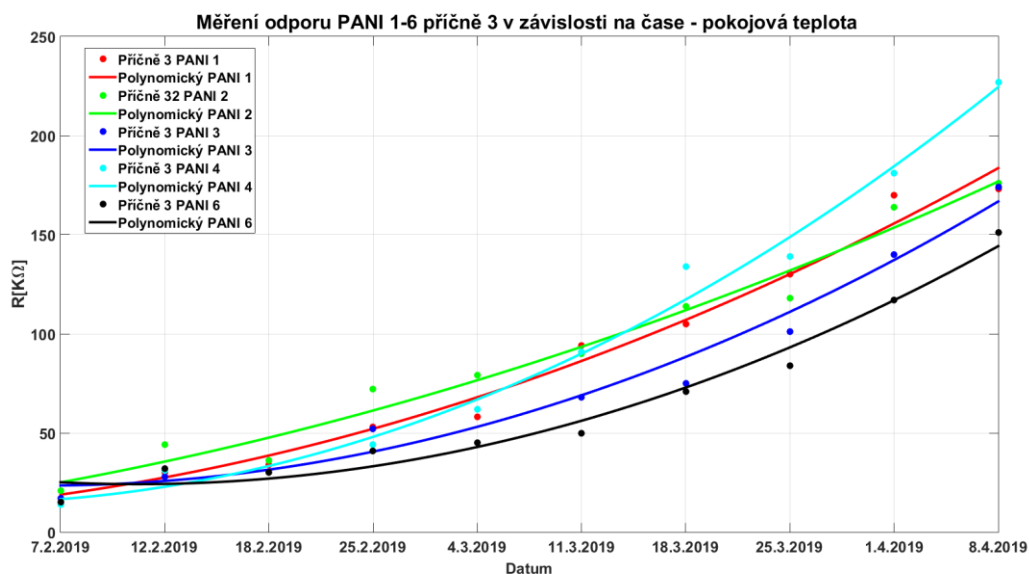
PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 1 – příčně 2	$y = 1,356x^2 + 0,9197x + 19,03$	0,9752
PANI 1 – příčně 3	$y = 1,205x^2 - 5,053x + 12,63$	0,9822



Obrázek 6. 11: *Porovnání PANI_1-6 při pokojové teplotě příčně 2*

Tabulka 6.3: Tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf

PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 1 – příčně 2	$y = 1,356x^2 + 0,9197x + 19,03$	0,9752
PANI 2 – příčně 2	$y = 1,405x^2 + 3,13x + 21,18$	0,9857
PANI 3 – příčně 2	$y = 1,769x^2 - 3,04x + 29,52$	0,9812
PANI 4 – příčně 2	$y = 2,106x^2 - 4,415x + 25,8$	0,9799
PANI 6 – příčně 2	$y = 1,583x^2 - 1,695x + 23,17$	0,9802

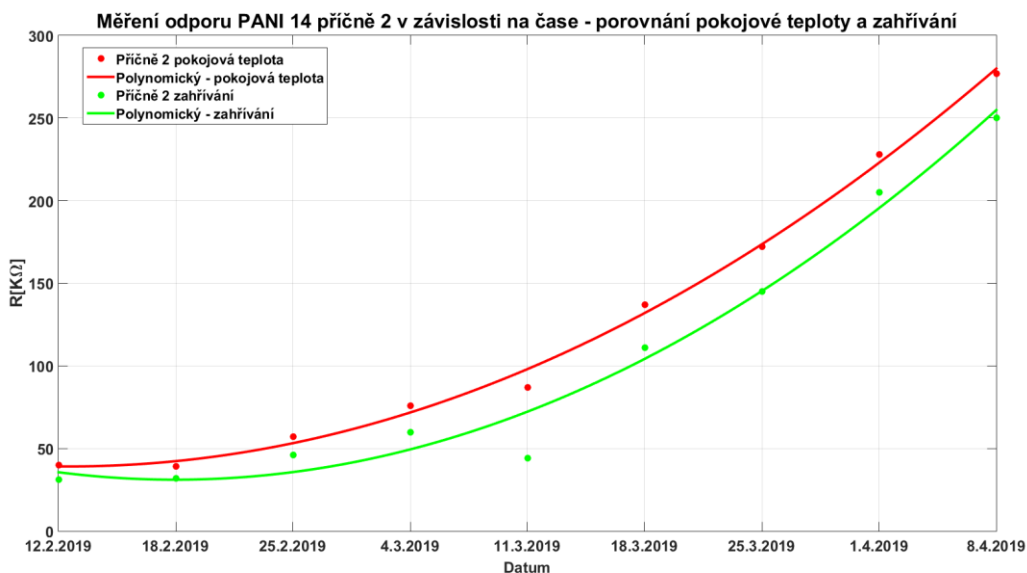


Obrázek 6. 12: Porovnání PANI_1-6 při pokojové teplotě příčně 3

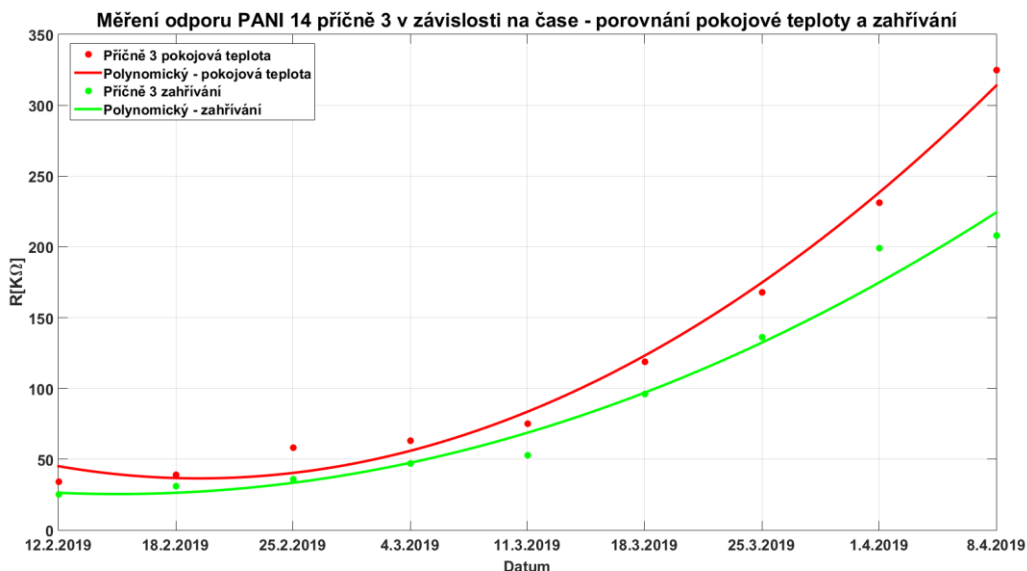
Tabulka 6.4: Tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf

PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 1 – příčně 3	$y = 1,205x^2 + 0,5053x + 12,63$	0,9822
PANI 2 – příčně 3	$y = 0,7955x^2 + 8,111x + 16,17$	0,9729
PANI 3 – příčně 3	$y = 1,705x^2 - 2,829x + 24,63$	0,9740
PANI 4 – příčně 3	$y = 2,102x^2 - 0,02803x + 14,52$	0,9858
PANI 6 – příčně 3	$y = 1,758x^2 - 6,097x + 29,47$	0,9753

Při zvyšující se teplotě se zjistilo, že odpor klesá, vodivost materiálu narůstá. Sada PANI_11–20 se nejprve měřila za pokojové teploty a následně při 55 °C. Pro názornou ukázkou naměřených hodnot je vytvořen graf (Obrázek 6. 13 a Obrázek 6. 14), který porovnává pokojovou teplotu a zahřívání v čase. Rozdělilo se příčně 2 a příčně 3 do dvou grafů, aby to bylo přehledné.



Obrázek 6. 13: *PANI_14 porovnání pokojové teploty a zahřívání příčně 2*

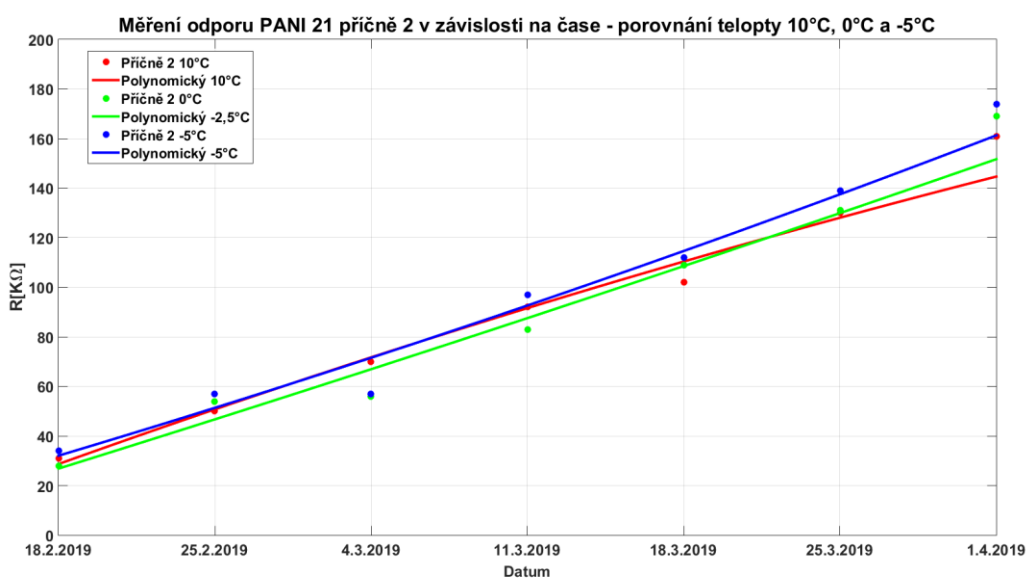


Obrázek 6. 14: *PANI_14 porovnání pokojové teploty a zahřívání příčně 3*

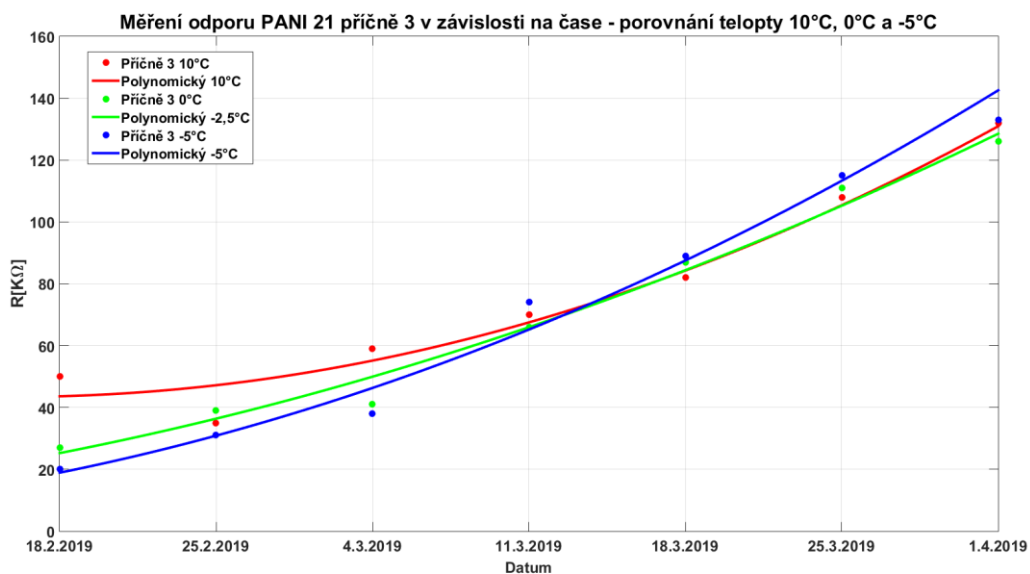
Tabulka 6.5: Tabulka polynomicke regrese pro graf

PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 14 – příčně 2 pokojová	$y = 3,844x^2 - 8,342x + 43,64$	0,9961
PANI 14 – příčně 2 55 °C	$y = 4,558x^2 - 18,18x + 49,24$	0,9772
PANI 14 – příčně 3 pokojová	$y = 5,996x^2 - 26,36x + 65,48$	0,9899
PANI 14 – příčně 3 55 °C	$y = 3,536x^2 - 10,61x + 33,4$	0,9726

Pro chlazení měl průběh opačný charakter. S klesající teplotou se zvyšoval odpor. Měření skupiny PANI_21–30 probíhalo postupně: pokojová teplota, 10, 5, 2,5, 0, -2,5 a -5 °C. Pro ukázkou byl vybrán vzorek PANI_21 (Obrázek 6. 15 a Obrázek 6. 16) pro teplotu 10, 0 a -5 °C. V grafu je vidět, že se snižující se teplotou roste odpor v řádech jednotek kΩ.



Obrázek 6. 15: PANI_21 porovnání teplot 10, 0, -5 °C příčně 2



Obrázek 6. 16: PANI_21 porovnání teplot 10, 0, -5 °C příčně 3

Tabulka 6.6: Tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf

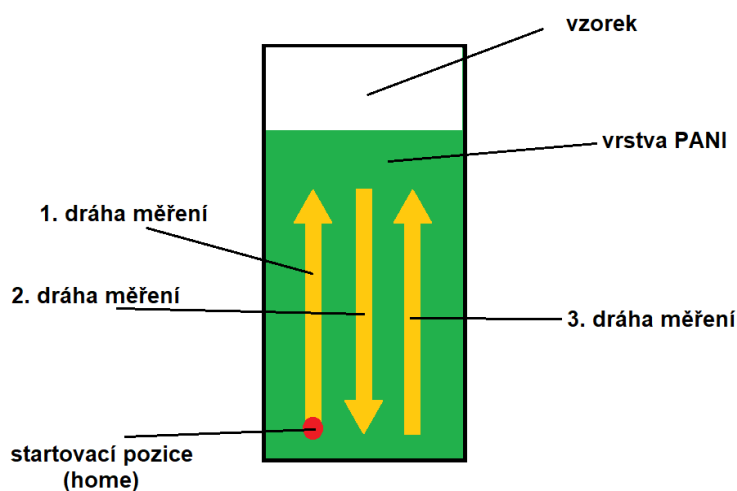
PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 24 – příčně 2 10 °C	$y = -0,5476x^2 + 23,71x + 5,5$	0,9704
PANI 24 – příčně 2 0 °C	$y = 0,1905x^2 + 19,29x + 7,357$	0,9668
PANI 24 – příčně 2 -5 °C	$y = 0,4464x^2 + 17,97x + 13,63$	0,9752
PANI 24 – příčně 3 10 °C	$y = 2,196x^2 - 3,018x + 44,45$	0,9823
PANI 24 – příčně 3 0 °C	$y = 1,214x^2 + 7,5x + 16,54$	0,9906
PANI 24 – příčně 3 -5 °C	$y = 1,726x^2 - 6,798x + 10,39$	0,9828

6.5 Měření propustnosti

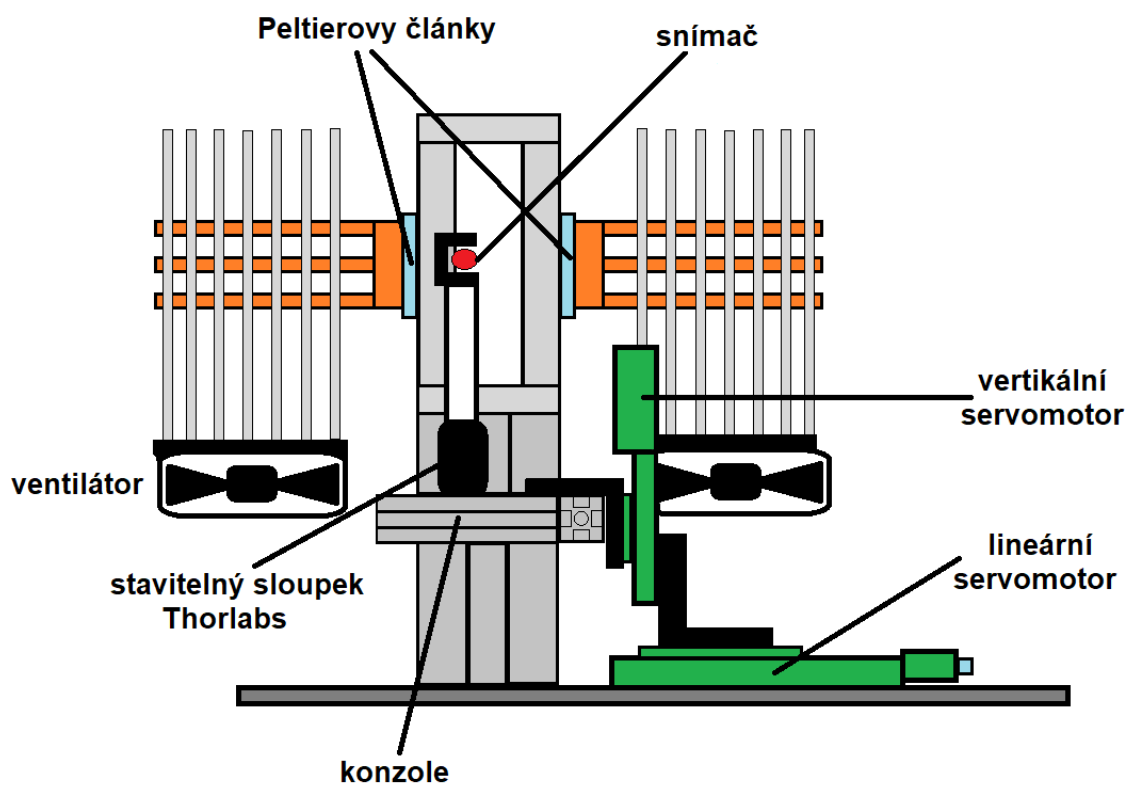
Záměr měření propustnosti na PANI vzorku spočíval v zjišťování homogenity polyanilinové vrstvy. Vzhledem k tomu, že se jedná o průhlednou vrstvu, tak je možné zjistit procentuální hodnotu prošlého světla, které prochází ze světelného zdroje skrz vzorek. Při zhotovování PANI nelze dospět k rovnoměrnému rozložení PANI vrstvy na laboratorní sklíčko.

Pro měření propustnosti se používala stejná měřicí sestava jako pro odpor s rozdílem přidělení konců optických vláken do držáků proti sobě. Z jedné strany svítilo optickým vláknem širokospektrální bílé světlo zdroje SLS201L/M a druhé vlákno zachytávalo světlo, které prošlo přes PANI vzorek. Vše zaznamenával program Safibra DAS 2.0, který ukládal hodnoty do souboru s periodou 1 s. Při této rychlosti za jednu řadu naloguje přibližně 66-68 vzorků. Před zahájením měření se musely nastavit obě vlákna pro největší navázání světla a zároveň se nastavoval integrační čas. Zhasl se zdroj, okolní světlo a v programu se nastavilo “set dark“. Potom se zapnul zdroj světla a stisklo se tlačítko “set reference“. Posledním krokem bylo vložení vzorku do komory, zaškrtnutí pro měření transmittance, spuštění propustnosti (program LabView) a logování dat (Safibra DAS 2.0). Měření probíhalo ve třech řadách (Obrázek 6. 17). Výchozí poloha se nastavila do levého dolního rohu. Postupným zvedáním konzole pomocí vertikálního posuvu se dorazilo do konečné pozice první řady. Na konci se zastavilo logování dat. Poté se vlákna posunuly doprava díky lineárnímu posuvu. V dalším kroku se zase zároveň potvrzovalo logování dat a měření druhé řady. Po ukončení třetí řady se konzole vrátila do startovní polohy.

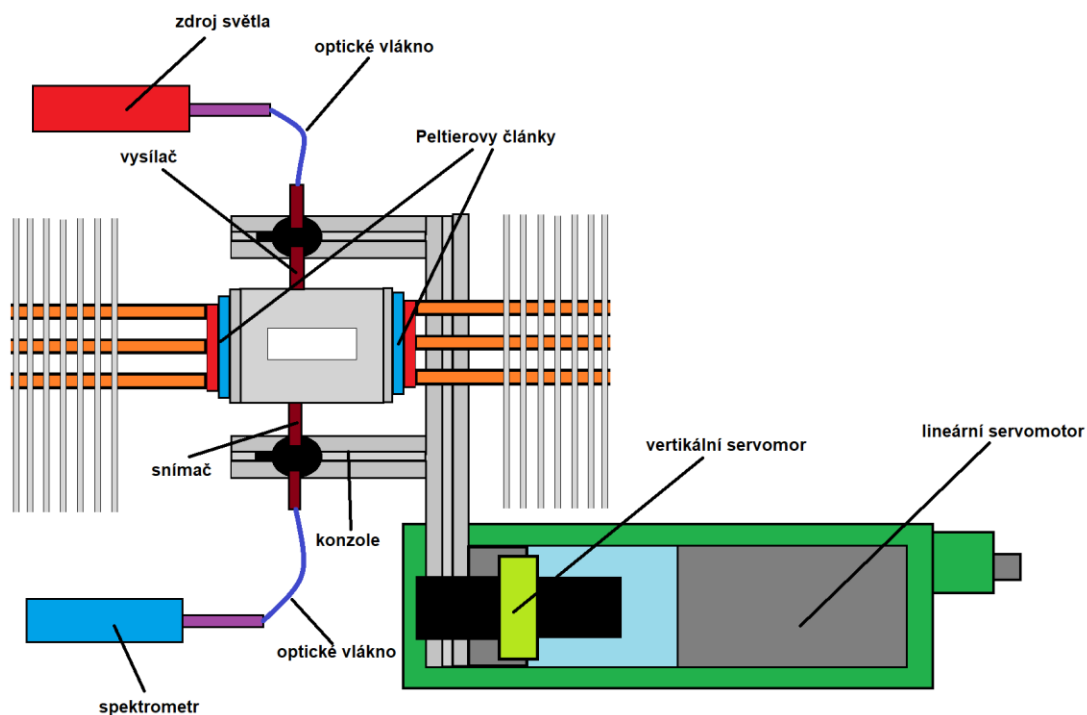
Měření probíhalo pravidelně jednou týdně pět vzorků z každé sady. První týden se konala oprava konstrukce – výměna Peltierových článků. Další týden se rozbily ventilátory, tak se měření posunulo až na další týden. Sada PANI_1–10 se zkoumala za pokojové teploty. PANI_11–20 se používalo pro zahřívání při teplotě $\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poslední sada PANI_21–30 byla měřena na $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



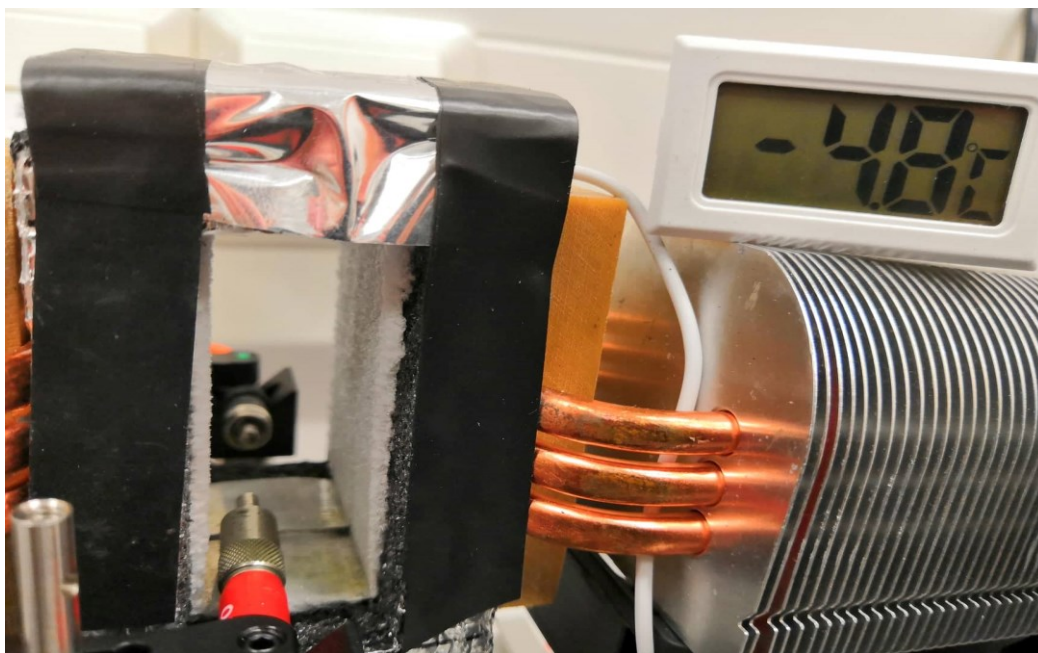
Obrázek 6. 17: Pohyb měření propustnosti na vzorku



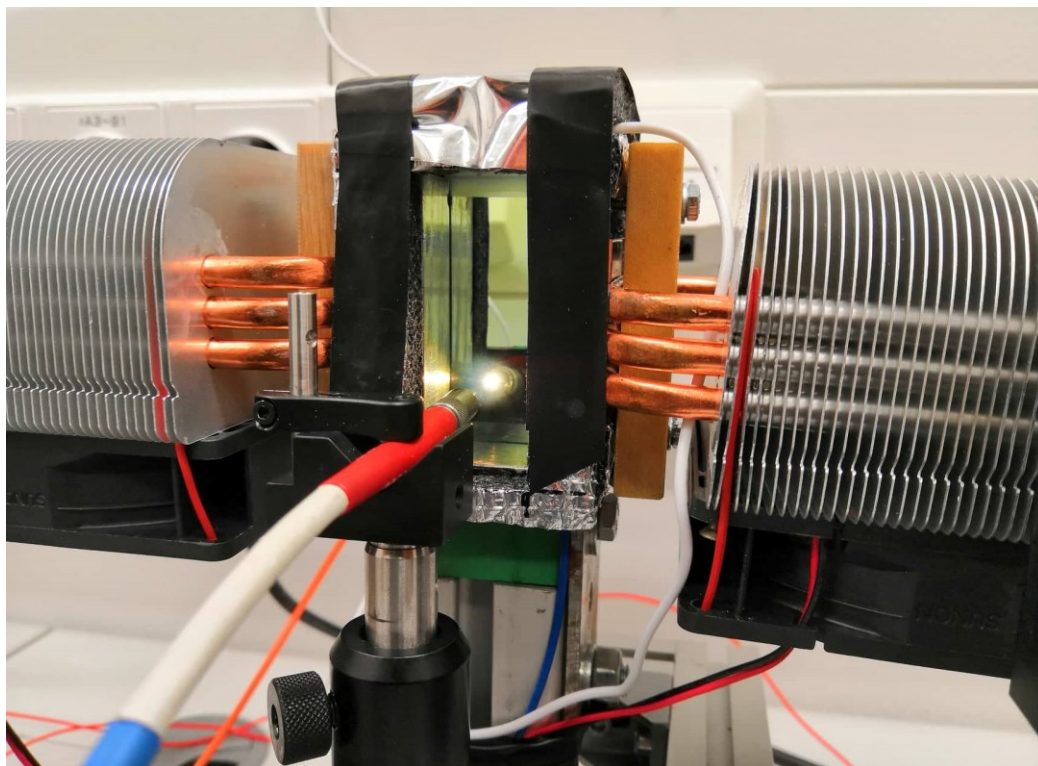
Obrázek 6. 18: Schéma měření propustnosti přední pohled



Obrázek 6. 19: Schéma měření propustnosti vrchní pohled



Obrázek 6. 20: *Ukázka chlazení – ledu při -5 °C*



Obrázek 6. 21: *Reálná ukázka měření propustnosti*

6.5.1 Použité komponenty pro měření propustnosti

Zdroj světla:

Výrobce: Thorlabs

Typ: SLS201L/M

Zářič: halogenová žárovka s wolframovým vláknem

Vlnová délka: 360–2600 nm

Výkon: 9 W

Napájení: 90–264 VAC

Spektrometr:

Výrobce: Ocean Optics

Typ: USB560 Red Tide Spectrometers

Vlnová délka: 350–1000 nm

Snímač: CCD

A/D převodník: 12 bit

Integrační čas: 3 ms – 65 s

Komunikace: USB

Horizontální posuv:

Výrobce: Thorlabs

Model: NRT 150 Enc Stage 150 mm

Typ: lineární pohon v délce 150 mm

Kontroler s. č.: 80820460

Vertikální posuv:

Výrobce: Thorlabs

Model: MTS50/M-Z8

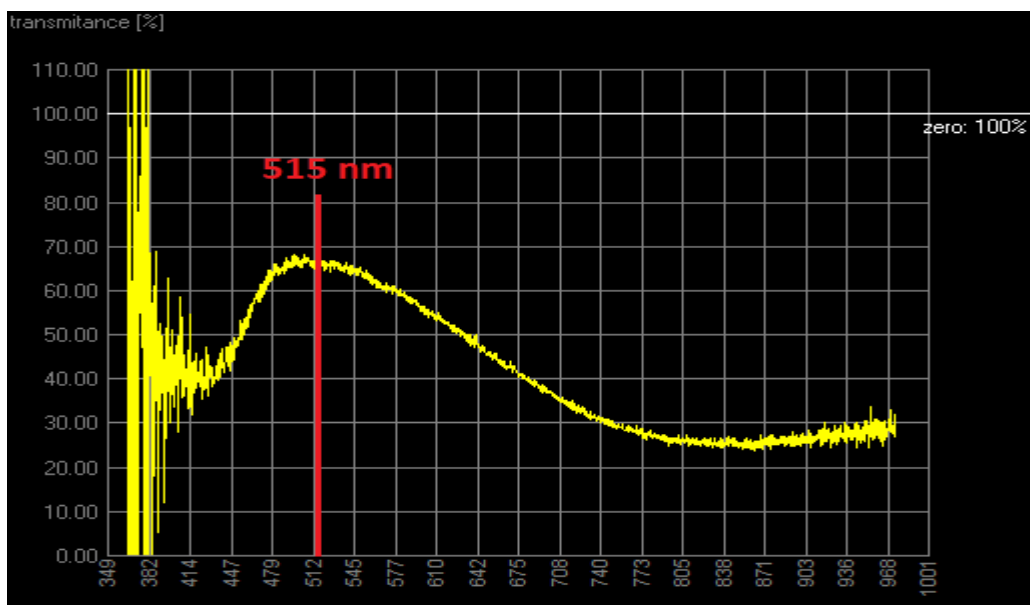
Typ: lineární pohon v délce 50 mm

Kontroler s. č.: 83820778

6.6 Naměřené výsledky propustnosti

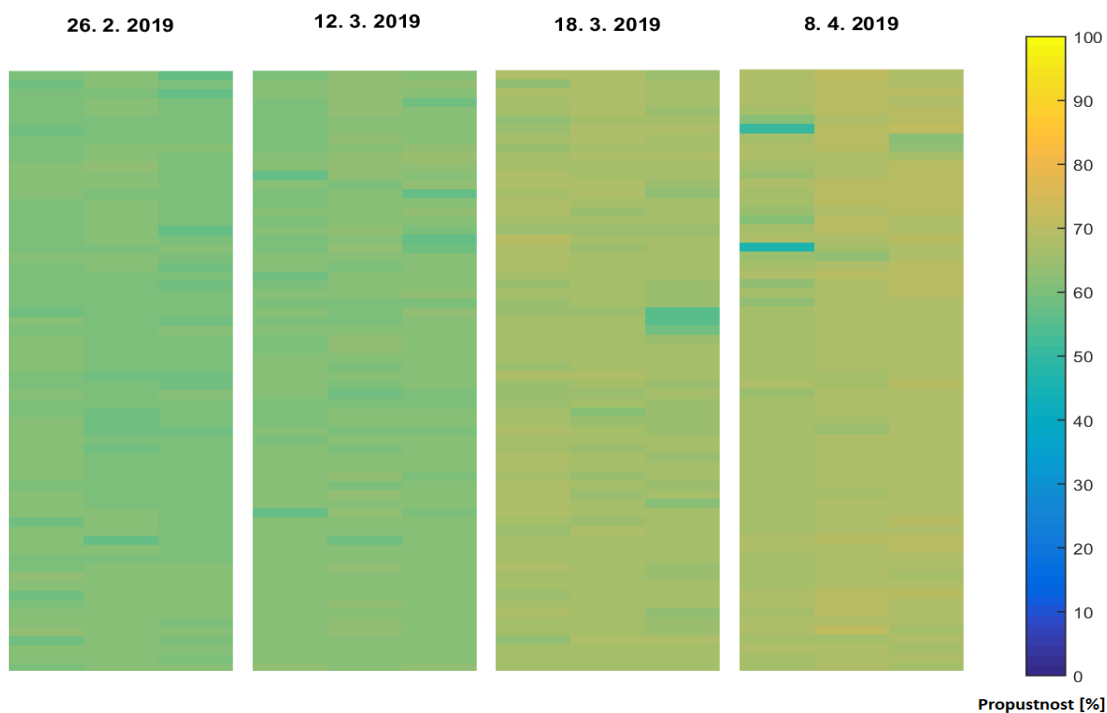
Data propustnosti se sbírala ve třech řadách. Následně byla použita pro vykreslení procentuální propustnosti celého vzorku při zvolené vlnové délce 515 nm (Obrázek 6. 22), při které měly PANI vzorky nejlepší vlastnosti propustnosti a malou úroveň šumu. Pro pokojovou teplotu nebo při zatížení teplotou se propustnost vzorku zvyšovala v čase. Pro ukázkou byl zvolen PANI_4 (Obrázek 6. 23). Vidíme, že propustnost PANI_4 při pokojové teplotě se měnila v čase. Jednotlivé zbarvení ukazuje

procentuální propustnost světla. Zpočátku se pohybuje mezi 55–60 % a postupně se dostává na hodnoty 70 %. Vše je ovlivněno působením vnějších vlivů, opotřebením a degradací materiálu.



Obrázek 6. 22 *Spektrální charakteristika propustnosti PANI_1*

V dalším porovnání (Obrázek 6. 24) máte propustnost v čase PANI_14 při zahřívání. V průběhu měření se udržovalo stabilně 55 °C. V prvním vykreslení propustnost vzorku vykazuje hodnoty v rozmezí 55–60 %. U posledního měření (8. 4. 2019) se propustnost zvýšila na 65–75 %.

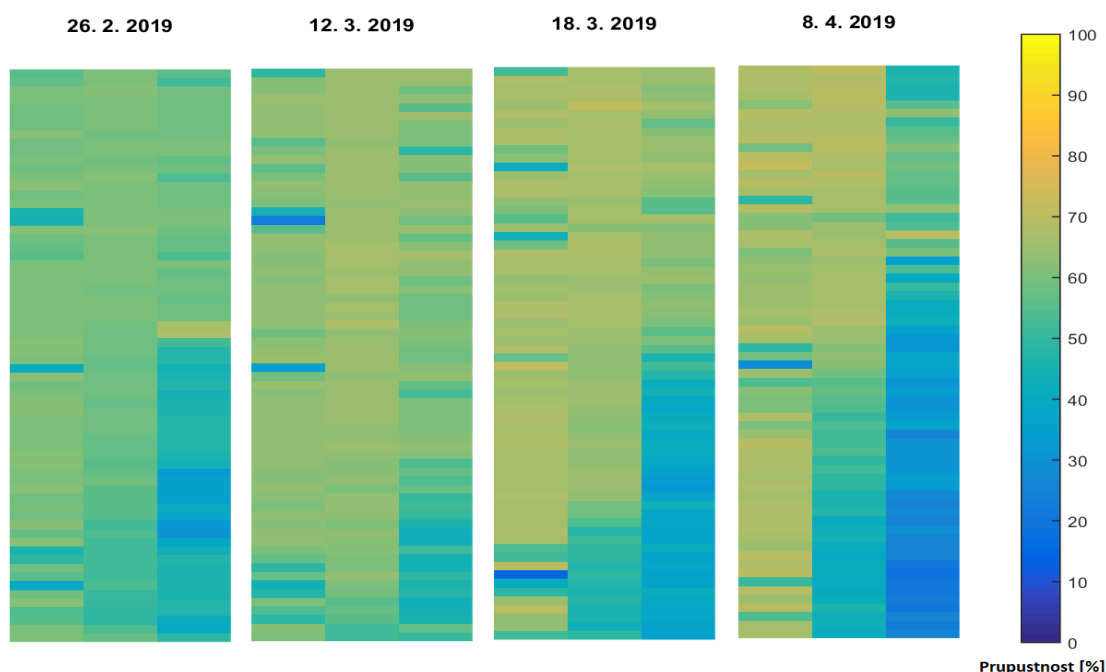


Obrázek 6. 23: *PANI_4 propustnost při pokojové teplotě pro vlnovou délku 515 nm*



Obrázek 6. 24: *PANI_14 propustnost při -55 °C pro vlnovou délku 515 nm*

Při chlazení na -5 °C (Obrázek 6. 25) na prvních dvou řadách rostla propustnost časem z 55 % na 65–70 %. Místy se objevuje i 30 %. Třetí řada vykazovala zvláštní hodnoty. Postupně se propustnost zhoršovala. Důvodem může být namrzání vzorku, optických vláken. Občas se stalo, že lineární posuv se posunul o 1,5 cm navíc, což mohlo způsobit narazení optických vláken do stěny komory a vyvázání světla ven. Další příčinou by mohlo být, že při chlazení docházelo k orosení stran komory a při -5 °C to namrzalo. Po čase se tvořil led, tím se zmenšovala dráha manipulace s vlákny. Ukázku můžete vidět na obrázku (Obrázek 6. 26).



Obrázek 6. 25: *PANI_26 propustnost při -5 °C pro vlnovou délku 515 nm*

6.7 Měření odraženého výkonu v závislosti na natočení polarizátoru

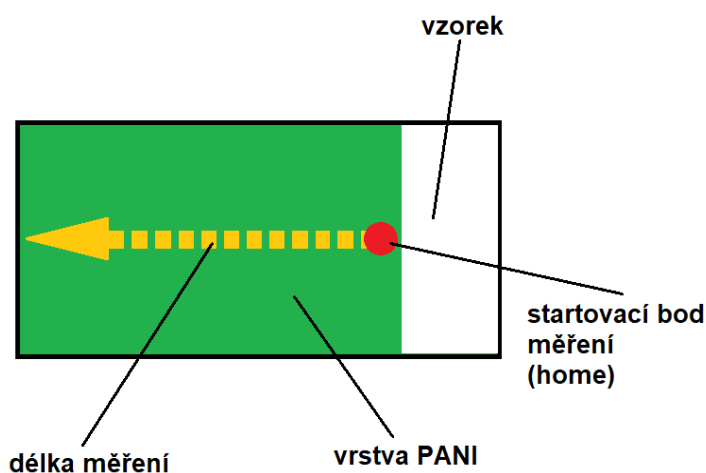
Úkolem měření bylo zjišťovat intenzitu odraženého paprsku laseru od PANI vrstvy do detektoru výkonu. Všechno se odehrávalo na zautomatizovaném měřicím pracovišti. Postup sestrojení zhotoveného pracoviště a jeho funkční princip je detailně popsán v diplomové práci Ing. Daniela Paličky a Ing. Václava Dopity. [5][6]

Paprsek laseru směřuje přes polarizační filtr na vzorek, od kterého se odráží do druhého polarizačního filtru, za kterým je detektor výkonu. V průběhu dochází k natáčení polarizačního filtru u detektoru. Mění se polarizační úhel. Každým měřeným bodem na vzorku se polarizátor otočil o 360° a posléze došlo k nastavení nové polohy – lineární posuv o 3 mm. Celkem se zaznamenalo 14 hodnot. Měření se konalo v jedné řadě ve středu (Obrázek 6. 26). V každém bodě se uložil největší odražený výkon spolu s úhlem polarizátoru. Práce se odehrávala za pokojové teploty. Z každé sady se používalo pět vzorků. V místnosti nebyl denní svit, což umožnilo dělat výzkum v úplné tmě. Výhodou bylo zachytávání jen laserového paprsku.

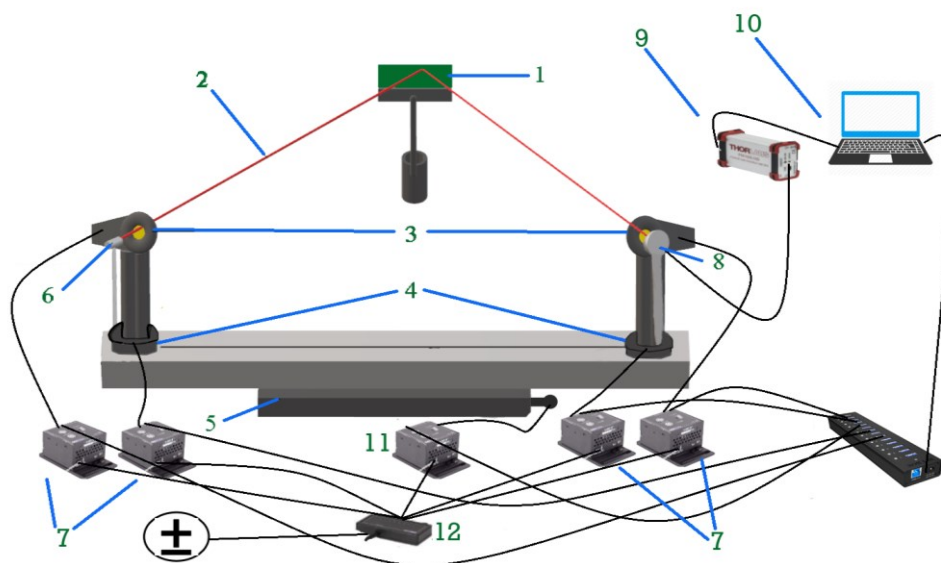
Vzhledem k tomu, že měření trvalo dva dny čistého času, tak být zavřený ve tmě nebylo ideální. Po prvním týdnu se pracovalo v přítomnosti stropového osvětlení. Jeho ovlivnění na detektoru výkonu je zahrnuto ve výsledcích.

Před samotným měřením se muselo nastavit všech pět servomotorů v programu APT Config. Dva sloužily pro rotaci podstav, jeden pro lineární posuv a zbytek na otáčení polarizátoru. V dalším kroku se seřizoval program v LabView (servomotory, otáčení polarizačního filtru, cesta uložení dat). Pro kvalitní výsledky se používalo otáčení po 5° . Po spuštění programu se podstavy natočily o 45° , takže laser se odrážel od vzorku do detektoru. Následným potvrzením okna se spustil proces zaznamenávání výkonu.

Na laserovou diodu se přivedlo napětí 4 V, při kterém celkový výkon diody odpovídal 3 mW. Laserová dioda odpovídala vlnové délce 650 nm.

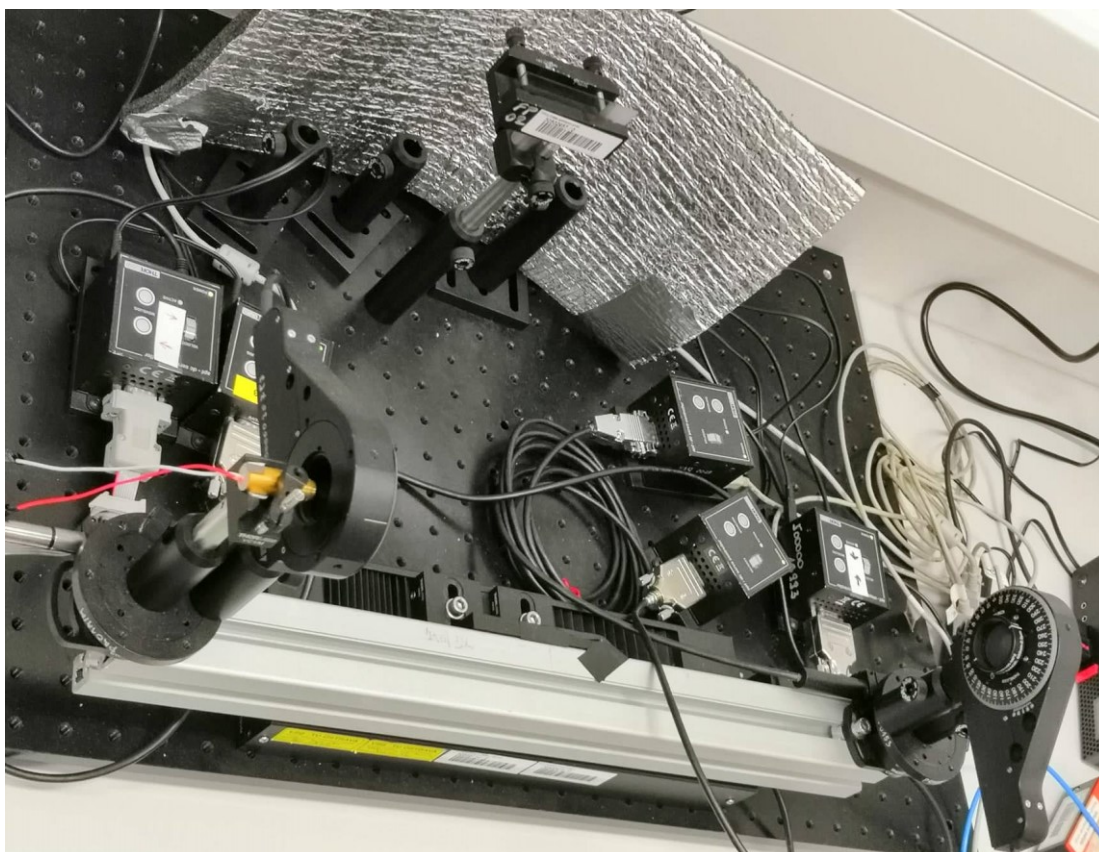


Obrázek 6. 26: Měření odrazivosti na vzorku



- | | |
|------------------------------------|------------------------------|
| 1. vzorek PANI | 7. ovladače krokových motorů |
| 2. laserový paprsek | 8. sonda detektoru výkonu |
| 3. rotační podstava s polarizátory | 9. detektor výkonu a energie |
| 4. otočné podstavy | 10. PC |
| 5. lineární posuv | 11. USB hub |
| 6. laser | 12. napájecí zdroj |

Obrázek 6. 27: *Schéma měření odrazivosti*



Obrázek 6. 28: *Reálná ukázka sestavy pro měření odrazivosti*

6.7.1 Použité komponenty na měření odraženého výkonu

Lineární servomotor:

Výrobce: Thorlabs
Model: NRT 150 Enc Stage 150 mm
Typ: lineární pohon v délce 150 mm
Kontroler s. č.: 80820460

Rotační servomotor pro zdroj a detektor:

Výrobce: Thorlabs
Model: CR1-Z6
Typ: rotační pohon v rozsahu 360°
Kontroler s. č.: 83820778 (zdroj), 83829527 (detektor)

Rotační servomotor pro polarizační filtr na zdroji a detektoru:

Výrobce: Thorlabs
Model: PRM1-Z8
Typ: rotační pohon v rozsahu 360°
Kontroler s. č.: 83810750 (zdroj), 83820861 (detektor)

Zdroj laserového světla:

Typ: Laserová dioda s optikou
Vlnová délka: 650 nm
Typ paprsku: kulatý 4 mm
Výkon: 4 mW
Proud: 35 mA

Detektor:

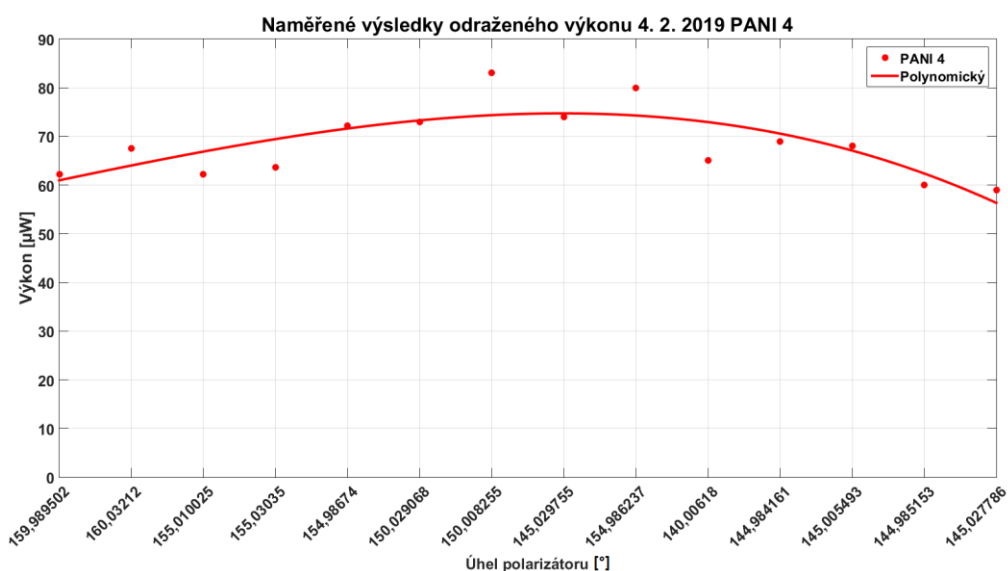
Výrobce: Thorlabs
Snímač: S120VC
Šířka pásma: 200 – 1100 nm
Maximální snímaný výkon: 50 mW
Řídící jednotka: PM100USB
Připojení k PC: USB

6.8 Naměřené výsledky odraženého výkonu

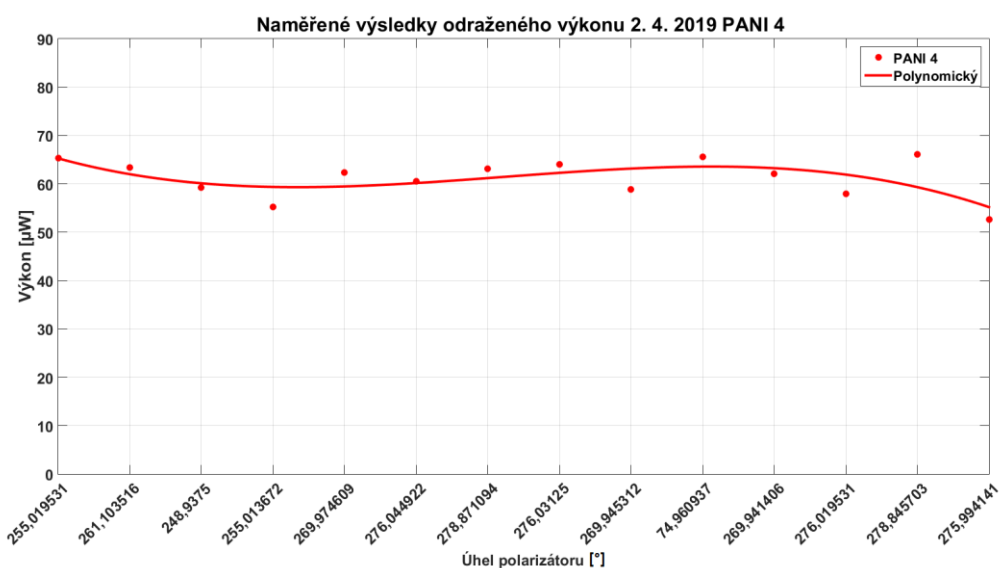
Měření probíhalo celkově 10 týdnů (začátek 4. 2. 2019, konec 2. 4. 2019). Prvních pět vzorků z každé sady se testovalo jednou týdně v jedné řadě ve středu. Celkový výkon laserové diody byl 3 mW. Laserová dioda byla zdrojem nastavena na 4 v a 0,75 mA při každém měření. Celkově se

zaznamenalo do souboru 14 hodnot – největší odražený výkon a úhel polarizátoru. Všechny data jsou po korekci – odečtení hodnot osvětlení v laboratoři, které odpovídalo $1,040 \mu\text{W}$. Na vykreslení grafů naměřeného odraženého výkonu byla použita polynomická regresní rovnice třetího řádu v prostředí MATLAB. Společně s polynomickou regresní funkcí je uveden faktor spolehlivosti R^2 .

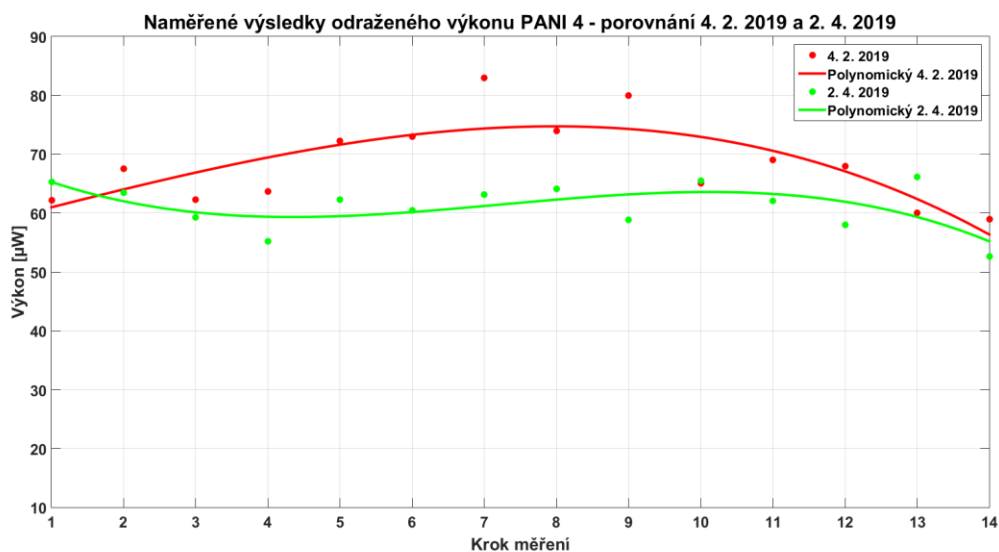
Na vykreslení grafů odraženého výkonu byla použita polynomická regresní rovnice třetího řádu. Výsledky měření pro ukázkou odraženého výkonu od PANI vrstvy se rozdělily do 3 grafů. PANI_4 jako jediný zaznamenal v prvním týdnu hodnotu $80 \mu\text{W}$ a $83 \mu\text{W}$. U žádného dalšího vzorku se hodnoty nad $80 \mu\text{W}$ nedostaly. První graf (Obrázek 6. 29) obsahuje vyhodnocení z 4. 2. 2019 a následující (Obrázek 6. 30) ukazuje data z 2. 4. 2019. Poslední graf (Obrázek 6. 31) porovnává první a poslední týden. Je vidět, že odražený výkon v posledním týdnu je o trochu nižší než na začátku. Z naměřených dat se vypožorovalo, že odražený výkon se první měsíc pohyboval mezi $60\text{--}75 \mu\text{W}$. Časem klesal řádově v jednotkách μW . Na konci nedosahoval ani $70 \mu\text{W}$.



Obrázek 6. 29: PANI_4 výsledky odraženého výkonu 4. 2. 2019



Obrázek 6. 30: PANI_4 výsledky odraženého výkonu 2. 4. 2019

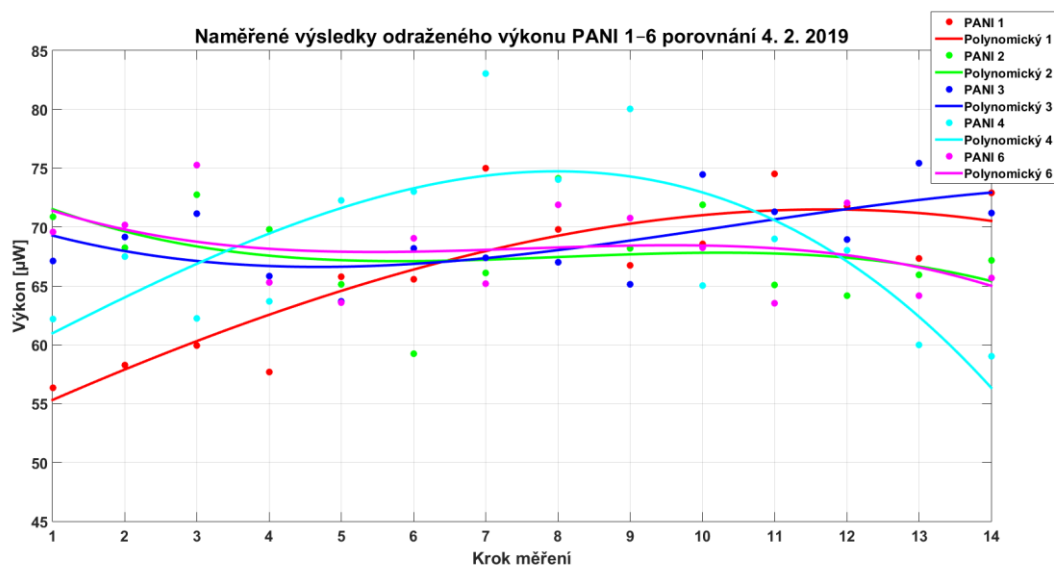


Obrázek 6. 31: *PANI_4 výsledky odraženého výkonu – porovnání 4. 2. 2019 a 2. 4. 2019*

Tabulka 6.7: *Tabulka polynomicke regrese rovnice pro graf*

PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 4 – 4. 2. 2019	$y = -0,01726x^3 + 0,01019x^2 + 3,133x + 57,86$	0,6277
PANI 4 – 2. 4. 2019	$y = -0,04433x^3 + 0,9615x^2 - 5,846x + 70,21$	0,3876
PANI 4 – porovnání 4. 2. 2019	$y = -0,01726x^3 + 0,01019x^2 + 3,133x + 57,86$	0,6277
PANI 4 – porovnání 2. 4. 2019	$y = -0,04433x^3 + 0,9615x^2 - 5,846x + 70,21$	0,3876

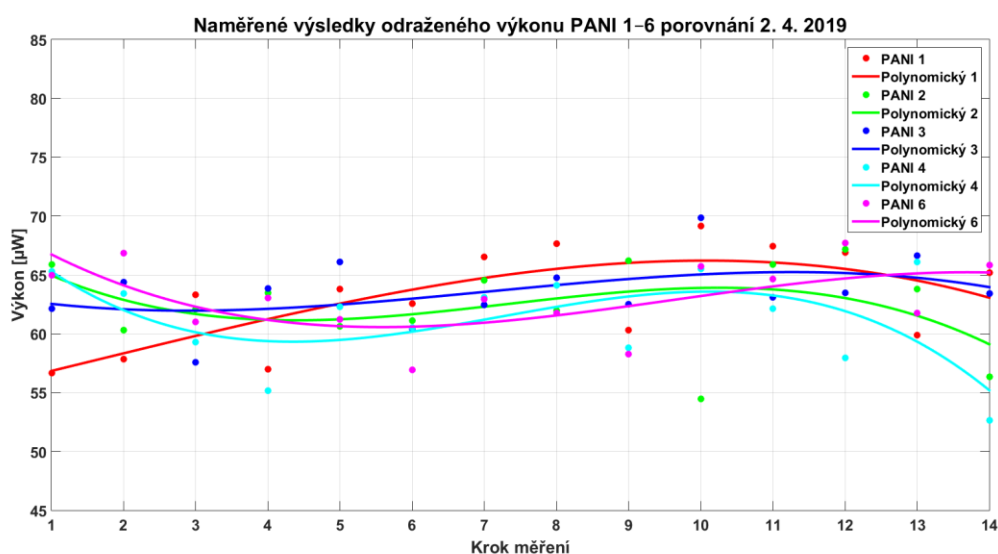
Na porovnání vzorků se sestrojil graf, který obsahuje PANI_1–6 pro první (Obrázek 6. 32) a poslední (Obrázek 6. 33) týden měření. Vycházelo se z předpokladu, že odražený výkon se bude postupně zvedat. V dolní části vzorku se nachází silnější vrstva PANI. Z tohoto hlediska by měl být lepší odraz ve spodní poloze. Avšak toto se mi u mých vzorků nepotvrdilo.



Obrázek 6. 32: PANI_1-6 porovnání naměřeného výkonu 4. 2. 2019

Tabulka 6.8: Tabulka polynomicke regresní rovnice pro graf

PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 1 – 4. 2. 2019	$y = -0,003194x^3 - 0,06365x^2 + 2,799x + 52,58$	0,7548
PANI 2 – 4. 2. 2019	$y = -0,01655x^3 + 0,3991x^2 - 2,965x + 74,1$	0,1284
PANI 3 – 4. 2. 2019	$y = -0,009506x^3 + 0,2949x^2 - 2,137x + 71,13$	0,3975
PANI 4 – 4. 2. 2019	$y = -0,01726x^3 + 0,01019x^2 + 3,133x + 57,86$	0,6277
PANI 6 – 4. 2. 2019	$y = -0,01657x^3 + 0,3736x^2 - 2,598x + 73,63$	0,1505



Obrázek 6. 33: PANI_1-6 porovnání naměřeného výkonu 2. 4. 2019

Tabulka 6.9: *Tabulka polynomicke regrese pro graf*

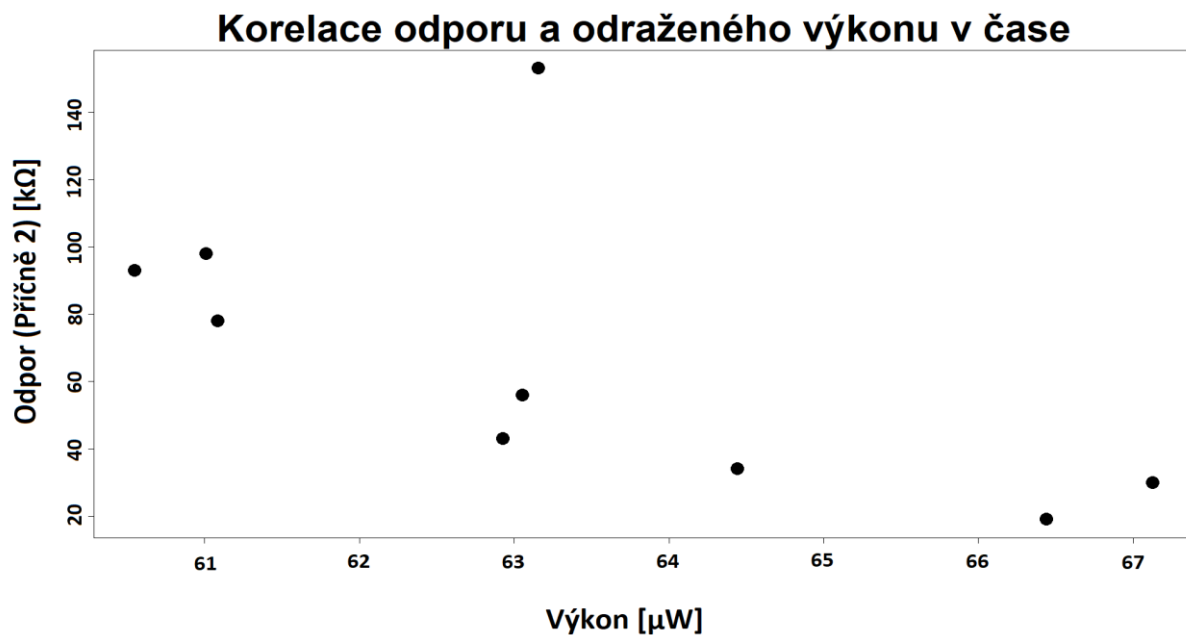
PANI vzorek	Funkce polynomicke regrese	R ²
PANI 1 – 2. 4. 2019	$y = -0,006987x^3 + 0,03394x^2 + 1,444x + 55,37$	0,5163
PANI 2 – 2. 4. 2019	$y = -0,02731x^3 + 0,5996x^2 - 3,683x + 68,07$	0,1600
PANI 3 – 2. 4. 2019	$y = -0,01118x^3 + 0,2373x^2 - 1,092x + 63,4$	0,1846
PANI 4 – 2. 4. 2019	$y = -0,04433x^3 + 0,9615x^2 - 5,846x + 70,21$	0,3876
PANI 6 – 2. 4. 2019	$y = -0,01749x^3 + 0,506x^2 - 4,017x + 70,26$	0,3932

6.9 Korelace odporu a odraženého výkonu

Měření elektrických a optických vlastností probíhalo dlouhodobě jednou týdně. Postupem času se naměřené hodnoty zhoršovaly. Každým týdnem docházelo k růstu odporu. S tím souvisí pokles vodivosti. Propustnost vzorku se zvyšovala a odrazivost lehce klesala. Tyto závěry jsou podloženy obrázky a grafy v kapitolách naměřených výsledků jednotlivých vlastností.

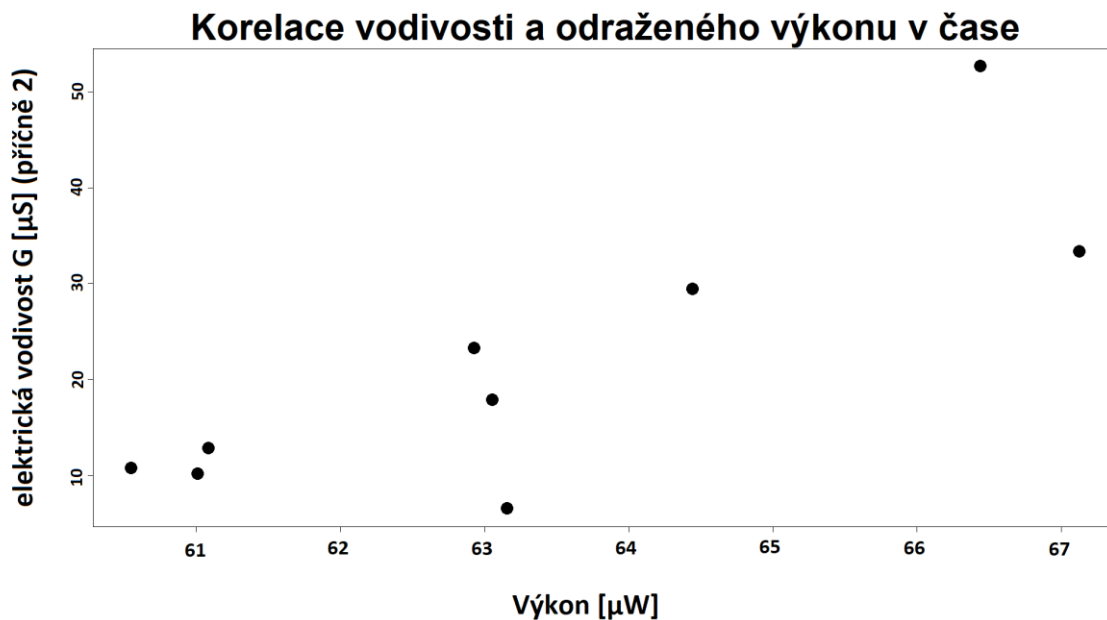
Hlavní příčinou zhoršení je pokles volných elektronů, které se vyskytují v materiálu. Optické a elektrické vlastnosti jsou na nich závislé. Vodivost látky závisí na množství volných elektronů. Stejně to je i s odrazivostí, u které se laserový paprsek odráží od volných elektronů. Jejich pokles se projeví na odraženém výkonu. Pokud materiál obsahuje jejich větší počet, tak dochází k vyšší odrazivosti a vodivosti.

První graf (Obrázek 6. 34) představuje vztah mezi výkonem a odporem v průběhu času pro vzorek PANI_1. Na ose x máme výkon v μW a na ose y odpor (příčně 2) v $\text{k}\Omega$. Z grafu vyplývá, že při zvyšujícím se výkonu se hodnoty odporu snižují. Jde tedy o nepřímou úměru. To, o jak silnou závislost se jedná nám říká tzv. korelační koeficient, který vyjadřuje lineární závislost. Hodnota korelačního koeficientu R v tomto případě je -0,6224278. Jedná se o docela silnou zápornou závislost.



Obrázek 6. 34: *Korelace odraženého výkonu a odporu (příčně 2) pro PANI_1*

Druhý graf (Obrázek 6. 35) představuje vztah mezi výkonem a elektrickou vodivostí pro vzorek PANI_1. Na ose x máme výkon v μW a na ose y elektrickou vodivost (příčně 2) v μS . Je vidět, že čím větší je vodivost materiálu, tím vyšší je odražený výkon. Jedná se tedy o přímou úměru. Hodnota korelačního koeficientu R je 0,8328879, což značí silnou kladnou závislost.



Obrázek 6. 35: *Korelace odraženého výkonu a vodivosti (příčně 2) pro PANI_1*

7 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo naměřit elektrické a optické vlastnosti vodivého polymeru PANI naneseného na speciální laboratorní sklička. Tyto vlastnosti se zkoumaly z hlediska stárnutí materiálu v čase. Vytvořily se tři sady po deseti vzorcích. Každá sada byla určena pro jinou teplotní zátěž, a to pro pokojovou teplotu, zahřívání a chlazení.

V teoretické části se rozebrala problematika luminoforů a jejich využití. Druhá kapitola se zabývala polymery – základní problematikou, výrobou a vlastnostmi. V další kapitole je popsán vodivý polymer polyanilin – jeho možnosti, vlastnosti, výroba a jednotlivé formy. Dále, jaké mohou vzniknout podoby (morfologie) polyanilinu. Následující kapitola měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI obsahuje nezbytné znalosti k praktické části. Poslední kapitola se zaměřuje na Peltierův článek, který se využívá v zařízení pro regulaci teploty.

V praktické části jsou uvedeny základní informace, které se týkají vzorků PANI. Navazuje se s kapitolou, která vysvětluje přesný popis vzniku vzorků. Dalším tématem je sestava pro regulaci teploty, která se nově opravovala. Slouží pro měření odporu a propustnosti.

Následující kapitola se zabývá měřením odporu, které začalo 4. 2. 2019. Pozorovaly se změny odporu v čase. Odpor postupem času rostl vlivem vnějších vlivů – opotřebení, vlhkost, změny teploty, světlo, snížení počtu volných elektronů apod. U PANI vzorků se měřilo pouze příčně 2 a příčně 3. Při 55 °C se potvrdilo, že při zvýšené teplotě odpor výrazně klesá. Naopak při snižování teploty do -5 °C se odpor nepatrně zvyšoval v jednotkách kΩ.

Další zkoumaná vlastnost byla propustnost, u které se zjišťovala homogenita PANI vrstvy. Měřilo se ve třech variantách, a to za pokojové teploty, při 55 °C a při -5 °C. Sbírání dat probíhalo ve třech řadách. Výstupem měření bylo vykreslení procentuální propustnosti celého vzorku. Při všech třech teplotách se propustnost zvyšovala v čase, kvůli vnějším vlivům a degradaci materiálu. U chlazení se vyskytoval problém ve třetí řadě. Vykazovala v porovnání s ostatními řadami daleko menší propustnost, která se i zhoršovala.

Poslední měření se zabývalo odrazivostí. Výzkum probíhal pouze za pokojové teploty. Cílem bylo potvrzení změn odraženého výkonu v různých místech na vzorku. Měření probíhalo v jedné řadě středem vzorku. Celkově se zaznamenalo do souboru 14 hodnot – největší odražený výkon a k tomu úhel polarizátoru. Výsledky odraženého výkonu se pohybovaly průměrně v hodnotách 55–75 μW. Pro toto měření byla laserová dioda nastavena na napětí 4 V a proud 0,75 mA, což odpovídalo 3 mW výkonu. Postupem času se odrazivost lehce zhoršovala, řádově v jednotkách μW. Všechny data jsou uvedena po korekci – odečtení hodnot osvětlení v laboratoři, které odpovídalo 1,040 μW

Tato práce obsahuje další poznatky PANI vrstev. Přináší data stárnutí materiálu v čase při různých teplotách. Zejména chování PANI od data výroby, které ve výzkumu chybělo. Podle dosažených výsledků je zjevné, že materiál degraduje. Velký faktor hraje zvýšená teplota, která má daleko větší účinek než snížená teplota. Zásadní vliv na tyto vlastnosti má volný počet elektronů. S menším počtem se zhoršují vlastnosti polyanilinu. Postupem času se zmenšuje jejich počet a ten se projevuje na nižším odraženém výkonu a vodivosti.

Do budoucna bych doporučil se zaměřit na způsob měření odporu. Vymyslet lepší způsob měření a zefektivnit ho. Nechat udělat destičku s rozměry, jaké má komora pro vkládání vzorku. Destička by měla v sobě vyvrtané díry v polohách příčně 1, příčně 2 a příčně 3. Samotné otvory by

byly přizpůsobené na tvary konců multimetru a tím by se zajistilo přesné měření v konkrétních bodech. Další z možností je oddělit vzorky pro odpor a optické vlastnosti. Při měření odporu se PANI vrstvy rychle ničí, což zkresluje optické vlastnosti. Druhým důvodem je další mnou vymyšlená metoda měření odporu. Po detailním zkoumání vrchní strany komory, kterou se vkládají vzorky, se objevilo nové řešení. Mohl by se udělat větší výřez do hliněné destičky, skoro o 1 cm. Na samotný vzorek by se napevno přidělaly vodivé kontakty, které se nesundají. Velikost musí odpovídat možnostem výřezu. Kontakty s úchytem se umístí do polohy příčně 1, příčně 2, příčně 3 pro vzorky PANI/MMT a příčně 2, příčně 3 pro PANI. Jednotlivé úchyty se v komoře přichytí krokodýlky multimetru.

Co se týče propustnosti, tak předělat systém upevnění optických vláken, aby byla stále proti sobě. Kvůli měření odporu se musela celá sestava pro propustnost rozebírat a nastavovat znova.

U odrazivosti vylepšit způsob uchytávání vzorků, aby byly v každém měření na stejné pozici. Dobré by bylo zhotovit systém na automatickou regulaci teploty, který by automaticky nastavoval napětí a proud na zdroji pro zvolenou teplotu. Z důvodu náročných časových podmínek (30 vzorků) bych doporučil zakoupit další servomotory, aby se umožnilo měření odrazivosti a propustnosti najednou.

Použitá literatura

- [1] ŠIŠKA, Petr. Skripta OPTOELEKTRONIKA [online]. 2015 [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: https://lms.vsb.cz/pluginfile.php/850769/mod_resource/content/1/Skripta%20Opte.pdf. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [2] SVATUŠKA, Josef. Měření statických a dynamických vlastností luminoforů. Ostrava, 2011. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Vašínek, Vladimír.
- [3] ČAMBORA, Štefan. Měření parametrů odrazivosti luminoforů. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Svatuška, Josef.
- [4] ČAMBORA, Štefan. Studium vlastností PANI vsrtev. Ostrava, 2016. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Vašínek, Vladimír.
- [5] PALÍČKA, Daniel. Měření optických vlastností polyanilových vzorků. Ostrava, 2018. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Jan Látal.
- [6] DOPITA, Václav. Měření vlastností nanokompozitů. Ostrava, 2018. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Jan Látal.
- [7] Encyklopedie fyziky: Aktivní prostředí, luminiscence [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/779-aktivni-prostredi-luminiscence>
- [8] ŠIŠKA, Petr. Nekomunikační Aplikace Optických Vlákén [online]. Fakulta elektrotechniky a informatiky, VŠB - TU Ostrava [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/47280187-Nekomunikacni-aplikace-optickych-vlaken.html>
- [9] High CRI LED Lighting [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.waveformlighting.com/high-cri-led>
- [10] Co to je OLED a čím se televizory s touto technologií liší od LCD a plazmy? [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.lupa.cz/clanky/co-to-je-oled-a-cim-se-lisi-televizory-lcd-a-led/>
- [11] Technologie OLED - tak kde vězí? [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.svethardware.cz/technologie-oled-tak-kde-vezi/15239>
- [12] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery. Code Creator, s.r.o. Distribuce publi.cz, 2016. ISBN: 978-80-88058-68-7
- [13] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. Vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [14] Rozdělení plastů a jejich průmyslové zpracování [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <http://ucivozs.sweb.cz/plast2.html>
- [15] Vodivé polymery [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-1/vodive-polymery.html>
- [16] VILÍMOVÁ, Petra. Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil. Ostrava, 2014. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Jonáš Tokarský.
- [17] PLAČEK, Tomáš. Vyhodnocení elektrických vodivostí pelet PANI a PANI/FYLOSILIKÁT. Ostrava, 2015. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Milan Heger.
- [18] Synthesis of Polyaniline (PANI) [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: https://www.academia.edu/37114580/Synthesis_and_Characterization_of_Thin_Films_of_Conducting_Polymers_for_Gas_Sensing_Applications_Synthesis_of_Polyaniline_PANI_3.1_Introduction
- [19] KULHÁNKOVÁ, Lenka, Jonáš TOKARSKÝ, Lubomír IVÁNEK, et al. Enhanced electrical conductivity of polyaniline films by postsynthetic DC high-voltage electrical field treatment

- [online]. 1. 9. 2013 [cit. 2019-04-06]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.07.024. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677913003500>
- [20] OU, Runqing, Rosario a GERHARDT a Robert J. SAMUELS. Structure–electrical property study of anisotropic polyaniline films [online]. duben 2003 [cit. 2019-04-06]. DOI: 10.1002/polb.10430. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229667178_Structure-electrical_property_study_of_anisotropic_polyaniline_films
- [21] STEJSKAL, Jaroslav, Irina ŠAPURINAB, a Miroslava TRCHOVÁ. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. Elsevier [online]. 2010, 29 December 2009 [cit. 2018-02-08]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010000705?via%3Dihub>
- [22] TAIMOOR H., Qazi, Rai RANJANA a Boccaccini ALDO R. Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: a review [online]. listopad 2014 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.07.020. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961214008291?via%3Dihub>
- [23] Elektronika: Rozdělení látek podle elektrické vodivosti [online]. 2015 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/413>
- [24] Polovodiče [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/k31.htm#z>
- [25] Vodivý polymer. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Vodiv%C3%BD_polymer
- [26] BEŠTA, M. Základy elektrotechniky: ELEKTRICKÝ ODPOR [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <http://www.mbest.cz/wp-content/uploads/2013/10/T2.3-Elektrick%C3%BD-odpor.pdf>
- [27] Propustnost, Západočeská univerzita v Plzni [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/opticke-vlastnosti/propustnost>
- [28] Odrazivost, Západočeská univerzita v Plzni [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://ttp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/opticke-vlastnosti/odrazivost>
- [29] Peltierův článek 55W 40x40mm TEC1-127060S [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.gme.cz/peltieruv-clanek-tec1-12706-vigan>
- [30] Peltierův jev [online]. [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/911-peltieruv-jev>

Přílohy

Součástí BP je USB Flash disk.

Text bakalářské práce:

Bakalářská práce\BP-VIC0067.pdf

Naměřená data:

Bakalářská práce\Naměřená data

Všechny vytvořené grafy:

Bakalářská práce\Grafy

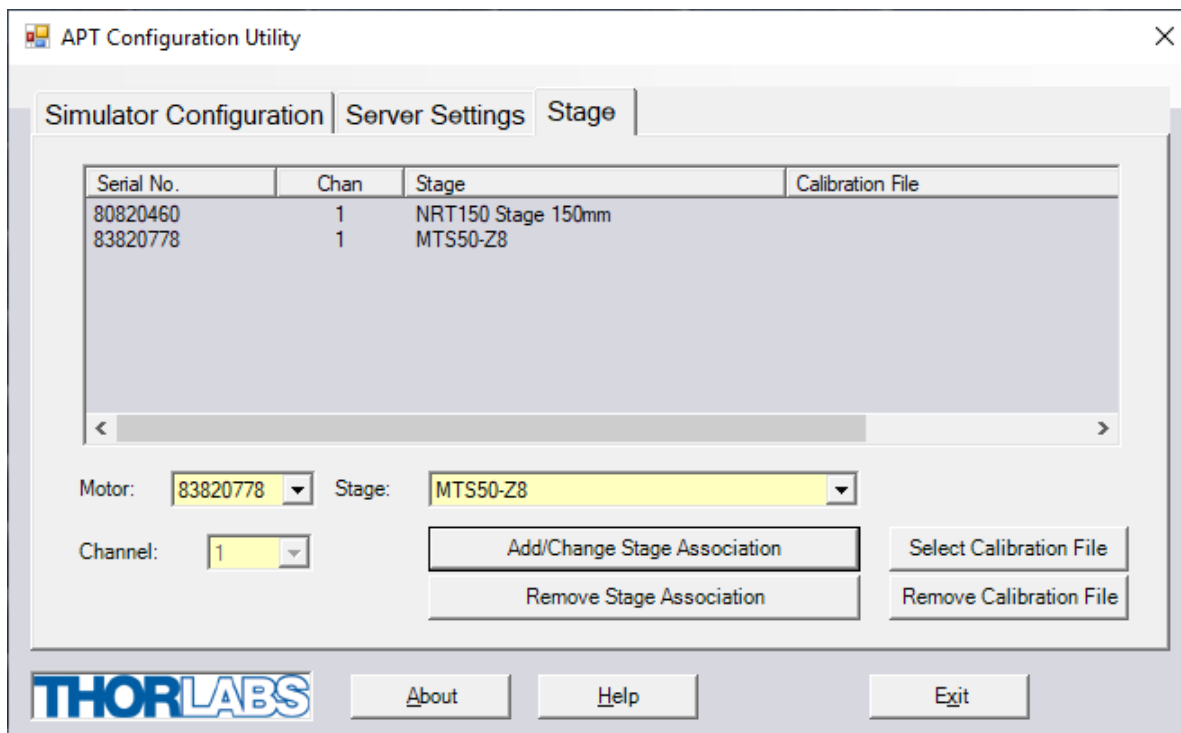
Použité grafy v bakalářské práci:

Bakalářská práce\Použité obrázky a grafy v práci

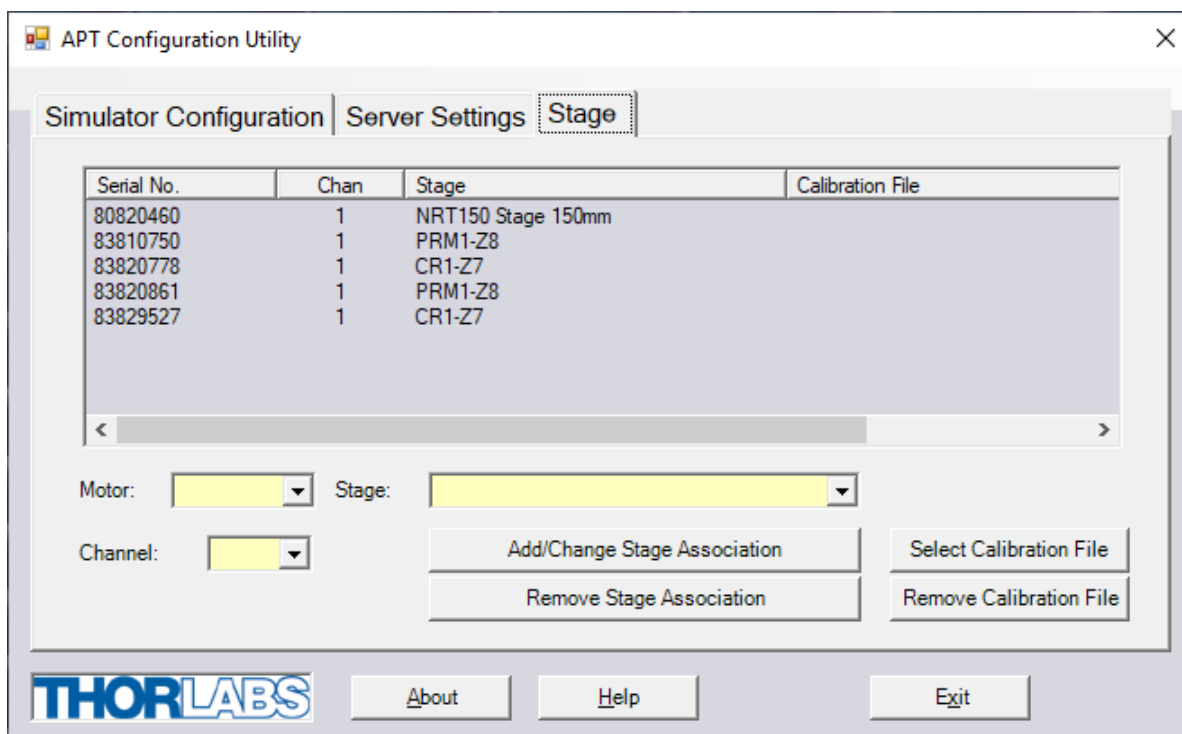
Príslušné programy pro měření v laboratoři a zpracovávání dat:

Bakalářská práce\Programy

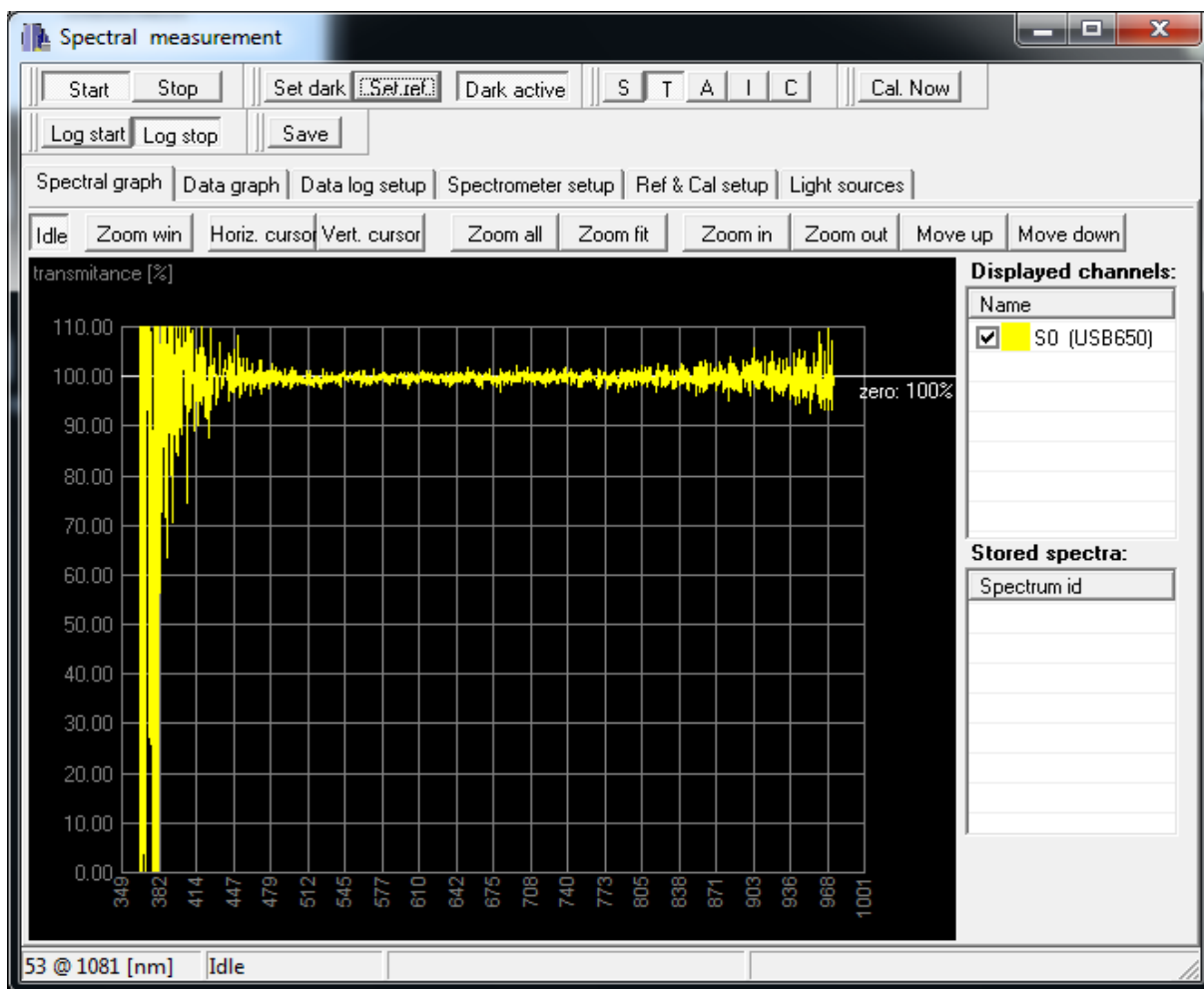
A. Výstupy programů na měření



Obrázek A 1: Nastavení motorků pro měření propustnosti v APT Config

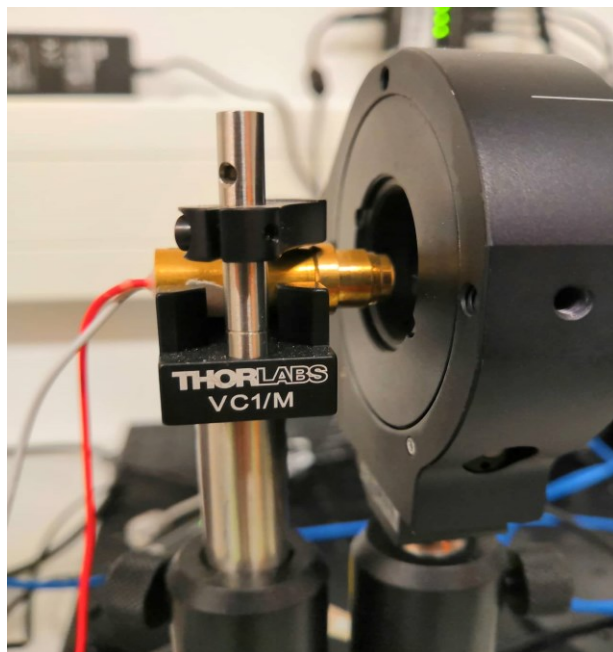


Obrázek A 2: Nastavení motorků pro měření propustnosti v APT Config



Obrázek A 3: Spektrální charakteristika propustnosti bez PANI vzorku (pouze světlo)

B. Fotografie komponentů na měření



Obrázek B 1: *Ukázka laserové diody*



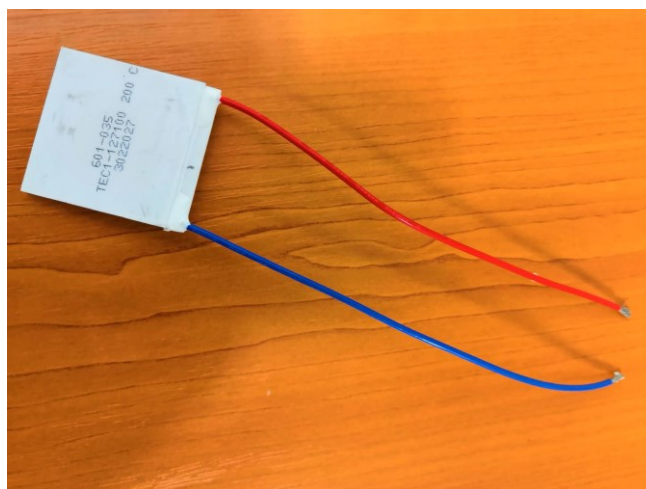
Obrázek B 2: *Ukázka světelného zdroje pro měření propustnosti*



Obrázek B 3: Použitý spektrální analyzátor

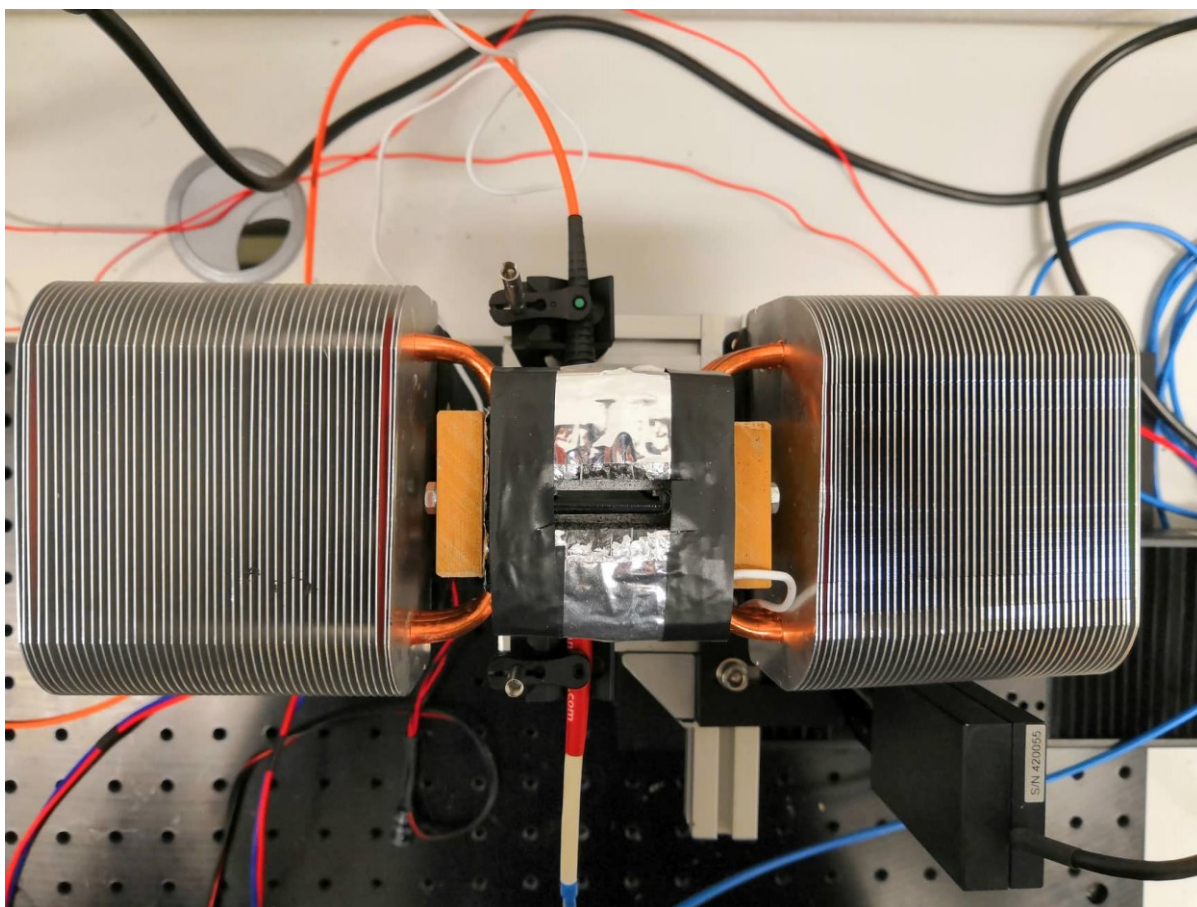


Obrázek B 4: Měřič výkonu PM100USB

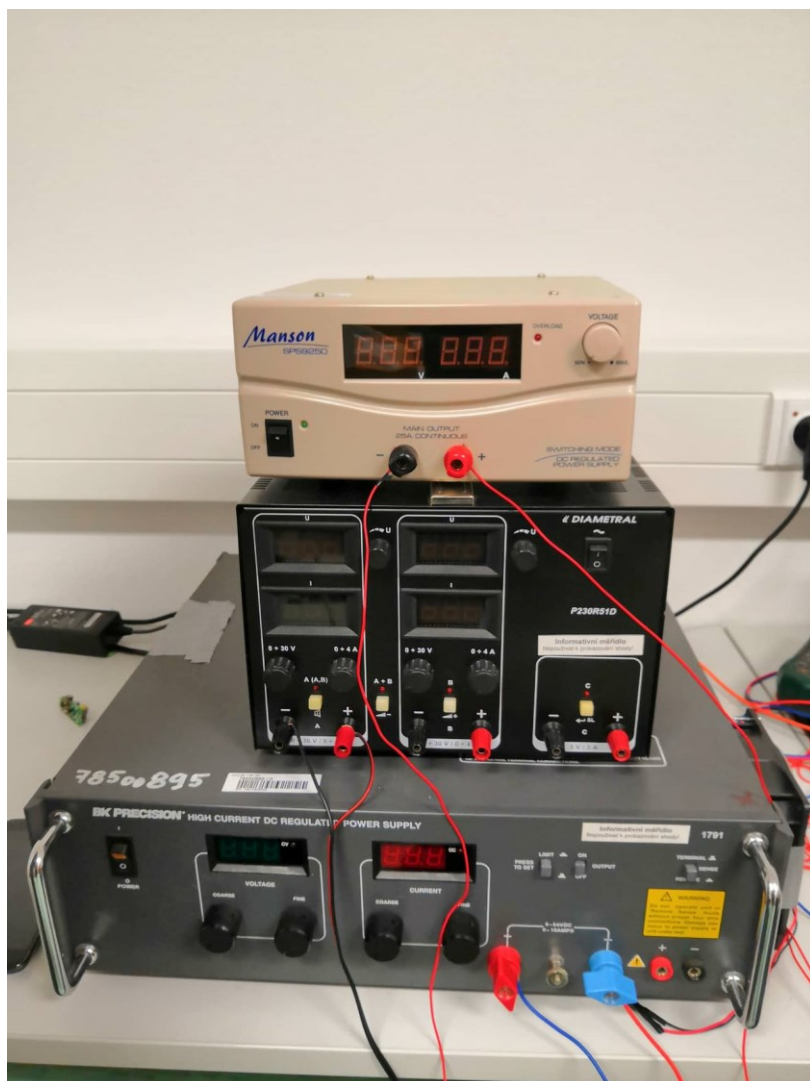


Obrázek B 5: *Peltierův článek*

C. Fotografie stanoviště



Obrázek C 1: *Ukázka měření propustnosti vrchní pohled*



Obrázek C 2: Ukázka zdrojů použitých při měření